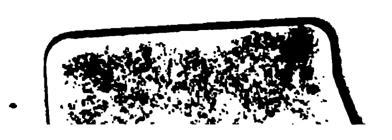

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06640439 7



PGE
Pellat

COURS

D'ÉLECTRICITÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
40177 Quai des Grands-Augustins, 55.

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

COURS D'ÉLECTRICITÉ,

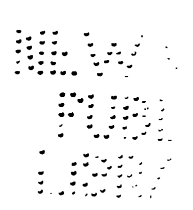
PAR

H. PELLAT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

TOME III.

ÉLECTROLYSE. — ÉLECTROCAPILLARITÉ.
IONS ET ÉLECTRONS.





PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

E.F.

PRÉFACE.

Cette dernière Partie reproduit, avec quelques additions, le Cours que j'ai fait à la Sorbonne en 1907. Outre les lois de l'Électrolyse et les questions connexes (polarisation des électrodes, électrocapillarité, etc..), elle contient, dans un dernier Chapitre, un exposé de la question des ions gazeux et des électrons, qui joue un si grand rôle dans la Science aujourd'hui. Il m'a paru tout indiqué de rapprocher ainsi les ions gazeux des ions électrolytiques, pour montrer leur ressemblance et leur dissemblance.

Les deux premières parties de l'Ouvrage renferment l'exposé des phénomènes électriques qui sont indépendants de la matière : l'éther seul y est en jeu, et les lois sont simples, rigoureuses, incontestées. Aussi ces deux premières Parties ont-elles été relativement faciles à faire. Il n'en est pas de même de cette troisième, où la matière entre en jeu : les lois y sont souvent moins simples, moins générales, sujettes à des exceptions, ou même parfois encore contestées; les hypothèses ne peuvent être laissées de côté, et des théories plus ou moins hypothétiques ont dû être exposées. Elle a été beaucoup plus difficile à faire

que les deux précédentes : il a fallu choisir ce qui présentait assez de certitude pour pouvoir être introduit, et laisser de côté les questions douteuses, ou ne les exposer qu'avec un examen critique. Aussi j'espère que cette dernière Partie pourra être utile, précisément par suite des difficultés qu'elle a présentées.

H. PELLAT.

12 octobre 1907.

COURS D'ÉLECTRICITÉ.

CHAPITRE I.

ÉLECTROLYSE. — LOIS EXPÉRIMENTALES.

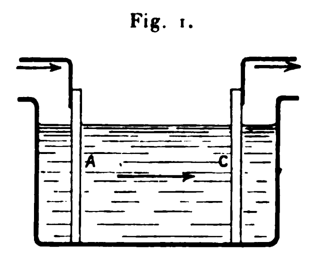
1. Électrolytes. — Lorsqu'un courant traverse certains corps ceux-ci sont décomposés. C'est à ce phénomène qu'on a donné le nom d'*électrolyse,* et l'on nomme *électrolytes* les corps qui peuvent être ainsi décomposés. Tous les corps composés, en effet, ne jouissent pas de cette propriété : ce sont seulement les corps appartenant à la fonction sel ou acide (ces derniers se comportant comme des sels dont l'hydrogène serait le métal), ou encore les hydrates basiques (véritables sels) qui peuvent être électrolysés. Les combinaisons des métaux entre eux, les alliages, conduisent le courant électrique à la façon des métaux simples sans être décomposées. Quant aux autres corps purs, ils se comportent comme des isolants et ne se laissent pas traverser par le courant électrique. Si parfois un corps de cette catégorie (alcool, éther, etc.) n'isole pas parfaitement, si avec de très grandes forces électromotrices on arrive à le décomposer, cela paraît toujours tenir à ce qu'il renferme des traces de sels ou d'acides en dissolution; ce sont alors ceux-ci qui sont décomposés, en livrant passage au courant; les produits de leur décomposition agissent sur le corps par suite des réactions chimiques ordinaires, qui, régénérant l'acide ou le sel, permettent à l'action de se poursuivre.

Il faut, en outre, pour que l'électrolyse ait lieu, que le sel ou l'acide soit à l'état liquide, soit par fusion, soit par dissolution. A mesure que la fluidité diminue et que la substance se rapproche plus d'un

état parfaitement solide, la décomposition électrolytique devient de plus en plus difficile : avec les corps solides on n'a pu obtenir que des traces de décomposition par les courants (verre au-dessus de 200°, iodure d'argent, etc.). Quant aux gaz, on n'a réussi à les décomposer par le passage de l'électricité qu'en les faisant traverser par des étincelles électriques ou par l'arc voltaïque. La haute température qui se produit sur le trajet de ces décharges entre en jeu certainement pour la décomposition du gaz; aussi, les résultats sont-ils beaucoup moins simples que dans l'électrolyse des liquides, comme l'ont montré les expériences de M. J.-J. Thomson sur la vapeur d'eau. Nous ne parlerons pas autrement de ces phénomènes, et nous nous bornerons à exposer les lois de l'électrolyse des liquides.

2. Électrodes. — Pour amener le courant au sein du liquide électrolytique on y fait plonger deux conducteurs non électrolytiques, tels que des lames métalliques, du mercure, des morceaux de charbon de cornue, etc., qui servent à fermer le circuit contenant la force électromotrice donnant naissance au courant. Ces pièces conductrices s'appellent *électrodes*. L'électrode d'entrée du courant A (*fig.* 1) a

Fig. 1.



reçu le nom d'*anode*, l'électrode de sortie du courant C le nom de *cathode* (¹).

Si la force électromotrice qui produit le courant est extérieure au système des électrodes et de l'électrolyte considéré, l'anode communique avec le pôle positif de la source électrique (pile, électromoteur fondé sur l'induction, etc.) et la cathode communique avec le pôle négatif de celle-ci (²).

(¹) ἄνοδος, chemin d'entrée; κάθοδος, chemin de retour.

(²) C'est ce qui fait désigner souvent l'anode sous le nom d'*électrode positive* et

3. Lois qualitatives de l'électrolyse. — Le courant ne peut passer dans un électrolyte sans le scinder en deux parties : d'une part, le métal simple ou composé (ammonium par exemple), ou bien encore l'hydrogène, si c'est un acide qui est électrolysé ; d'autre part, le reste du sel ou de l'acide.

Le métal ou l'hydrogène suit la marche du courant, en se dirigeant, par conséquent, vers la cathode où il se dégage, si aucune réaction chimique ne vient à le faire entrer en combinaison ; le reste du sel ou de l'acide remonte le sens du courant, et apparaît à l'anode, si aucune réaction chimique ne vient à l'altérer.

En aucun cas, on ne voit apparaître les produits de la décomposition ailleurs qu'aux électrodes. Nous exposerons, un peu plus loin, une explication très vraisemblable de ce phénomène, qui, au premier abord, peut paraître paradoxal.

On a donné le nom d'*ions* (1) aux produits de la décomposition électrolytique d'un sel ou d'un acide. L'ion qui se dirige vers la cathode a reçu le nom de *cation* (c'est l'ion métal), celui qui se dirige vers l'anode le nom d'*anion* (c'est l'ion radical acide). Nous préciserons un peu plus loin la notion d'ion (Chap. II, n° 1).

Ainsi, dans l'électrolyse du chlorure de cuivre fondu, le cuivre (cation) apparaît seulement à la cathode, et le chlore (anion) se dégage à l'anode. On ne voit ni cuivre ni chlore se dégager entre les deux électrodes.

4. Réactions secondaires. — Très souvent les produits directs de l'électrolyse sont altérés par des réactions que peuvent faire prévoir les lois ordinaires de la Chimie, et l'on ne recueille aux électrodes que les produits de ces réactions, ce qui peut faire paraître en défaut la loi générale de décomposition donnée ci-dessus. Nous allons examiner quelques-uns de ces cas pour montrer que tous les phénomènes observés peuvent s'expliquer en admettant que l'électrolyse s'est

---

la cathode sous le nom d'*électrode négative*. Ces expressions sont impropres ; en effet, lorsque la force électromotrice qui fournit le courant est précisément due au système formé par les électrodes et l'électrolyte considéré, constituant un élément de pile, la cathode est au contraire réunie au pôle positif de cet élément de pile et l'anode à son pôle négatif. Pourtant les phénomènes d'électrolyse sont absolument les mêmes dans ce cas que dans l'autre par rapport à l'anode et à la cathode.

(1) ἰών, allant.

ffectuée suivant la loi générale, et que les produits en ont été altérés par des *réactions secondaires*.

Examinons d'abord ce qui se passe à la cathode.

Si l'on électrolyse un sel alcalin dissous dans l'eau, le métal (potassium, sodium, calcium, ...) ne peut subsister sur la cathode en présence de l'eau, puisque à froid il est attaqué par ce liquide. On voit donc apparaître à la cathode non le métal, mais les produits de son action sur l'eau, c'est-à-dire l'hydrogène, qui se dégage, et l'hydrate alcalin, qui reste en dissolution. Or, ce qui montre bien que pourtant l'électrolyse se fait dans ce cas conformément à la loi générale, c'est que, si l'on emploie comme cathode une couche de mercure (*fig.* 2),

Fig. 2.



on recueille un amalgame du métal alcalin, le mercure soustrayant en partie celui-ci à l'action de l'eau. Comme les sels alcalins ne sont pas décomposés par le mercure, il faut en conclure que l'électrolyse a porté le métal alcalin sur la cathode.

Si le cation est l'hydrogène, ou si ce gaz provient de l'action que nous venons d'indiquer, il peut être absorbé partiellement ou même totalement par l'électrode métallique. C'est ce qui a lieu, en particulier, si celle-ci est en platine, et plus encore si elle est en palladium, qui forme une combinaison bien définie avec l'hydrogène (¹). Nous

(¹) On met en évidence dans les cours cette absorption de l'hydrogène électrolytique par une cathode en palladium, en constituant celle-ci par une lame mince de ce métal vernie sur une de ses faces. L'absorption de l'hydrogène se fait par la face non vernie seulement; comme la combinaison hydrogène-palladium a un volume spécifique plus grand que le palladium, la lame se courbe en présentant sa convexité

verrons, à propos de la polarisation des électrodes, l'importance de cette remarque.

L'hydrogène ou le métal qui se porte à la cathode peut produire des actions réductrices sur le liquide électrolytique. C'est ainsi que les sels ferriques se transforment en sels ferreux autour de la cathode.

Enfin, il va sans dire que les radicaux métalliques qui se portent à la cathode et qui ne peuvent exister à l'état libre se décomposent et qu'on ne recueille que les produits de leur décomposition. C'est ainsi que les sels ammoniacaux donnent à la cathode un mélange d'ammoniaque et d'hydrogène. Mais ce qui semble bien prouver que c'est pourtant l'ammonium qui s'est porté sur la cathode, c'est que, si l'on constitue celle-ci par une couche de mercure, il se forme un corps de consistance butyreuse, ayant l'apparence d'un amalgame alcalin, et qui se décompose très rapidement, du reste.

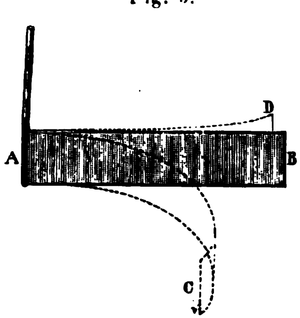
Voyons maintenant ce qui se passe du côté de l'anode.

Si celle-ci est constituée par un conducteur inattaquable par es radicaux acides et que ce radical soit un corps simple (chlore, brome, ...) celui-ci se dégage à l'état de liberté généralement. Pourtant, si l'électrolyte est une dissolution aqueuse étendue d'un chlorure, le chlore, au lieu de se dégager, attaque l'eau : il se dégage de

---

du côté qui a absorbé l'hydrogène (*fig.* 3). En renversant ensuite le sens du courant, pour faire de cette électrode une anode, l'oxygène, qui provient de l'action sur l'eau

Fig. 3.



du radical acide, se combine à l'hydrogène, et détruit la combinaison de celui-ci avec le palladium. Aussi voit-on la lame se redresser. C'est l'eau acidulée par l'acide sulfurique qu'on emploie le plus souvent comme liquide électrolytique pour cette jolie expérience.

l'oxygène, et de l'acide chlorhydrique reste en dissolution autour de l'anode.

Mais, si le radical acide est composé (AzO^3, SO^4, etc.), comme les corps de ce genre n'existent pas à l'état de liberté, on recueille à l'anode, soit leurs produits de décomposition si l'électrolyte est à l'état de fusion ignée (azotates, chlorates, etc.), soit le plus habituellement les produits de leur réaction sur l'eau, si l'électrolyte est une dissolution aqueuse; dans ce cas, l'acide correspondant est régénéré et reste en dissolution, tandis que de l'oxygène se dégage à l'anode (Ex. : $SO^4 + H^2O = SO^4H^2 + O$). Pourtant les radicaux des acides organiques éprouvent souvent des décompositions profondes.

L'oxygène qui se forme ainsi peut réagir parfois sur l'électrolyte pour l'oxyder. Par exemple, les dissolutions des sels ferreux se transforment en sels ferriques autour de l'anode.

La plupart des métaux sont attaqués par les radicaux acides. Si l'on forme avec un de ces métaux (zinc, fer, cuivre, etc.) l'anode, le radical en se portant sur celle-ci se combine avec elle et donne naissance au sel correspondant. Quelquefois pourtant, comme dans le cas de l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu avec une anode en plomb, le métal est simplement oxydé, et l'acide reste en dissolution.

Il résulte de ce qui précède que, si un courant électrique traverse une dissolution d'un sel alcalin au moyen d'électrodes en platine, on recueillera autour de la cathode de l'hydrogène et une dissolution de base alcaline, et autour de l'anode de l'oxygène et une dissolution de l'acide correspondant. Il est facile de voir que les quantités d'oxygène et d'hydrogène mises ainsi en liberté sont dans les proportions qui constituent l'eau, ce qui peut faire croire à la décomposition directe de ce liquide ([1]).

Dans le cas où le courant traverse une dissolution aqueuse d'un acide (acide sulfurique, acide chlorhydrique étendu, etc.) entre électrodes en platine, l'hydrogène se dégage à la cathode et, par suite de la réaction sur l'eau du radical acide, de l'oxygène se dégage autour de l'anode. L'oxygène et l'hydrogène sont aussi dans les proportions qui constituent l'eau (*fig.* 4). Cette électrolyse est la première qui

---

([1]) On met en évidence dans les cours la formation de la base alcaline et de l'acide en plaçant la dissolution de sel alcalin dans un tube en U (*fig.* 5) et en colorant celle-ci avec la teinture de mauve, qui jouit de la propriété de rougir par les acides

ait été effectuée. C'est en 1800, un an à peine après la découverte de la pile et des courants électriques, que les physiciens anglais Carlisle

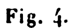
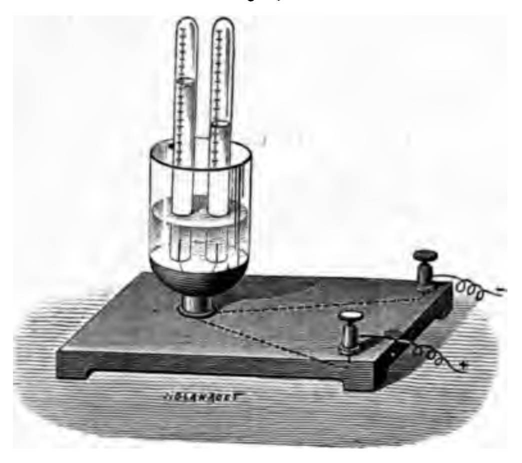


Fig. 4.

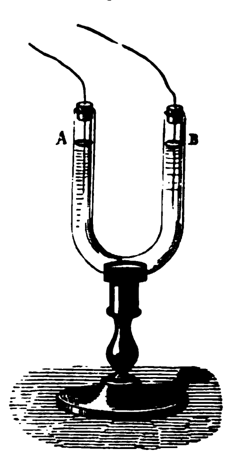


et Nicholson firent cette importante découverte. Pendant longtemps

---

et de verdir par les bases alcalines. Il suffit de laisser séjourner pendant quelques minutes des mauves sèches dans la dissolution froide du sel alcalin pour colorer

Fig. 5.



celui-ci en une belle couleur violet foncé. On filtre ou l'on décante, et le liquide est prêt pour l'expérience.

cette expérience fut considérée comme montrant la décomposition de l'eau par le passage du courant électrique; la quantité d'acide qu'il faut mélanger à l'eau pour permettre l'électrolyse est, en effet, très faible. Mais la décomposition de l'eau n'est qu'indirecte : c'est celle de l'acide qui se produit directement.

L'eau commune, ou même l'eau distillée conservée dans des vases en verre, contient assez de sels alcalins en dissolution pour que l'électrolyse de ceux-ci et les réactions secondaires qui l'accompagnent fassent croire à la décomposition de l'eau, comme il a été expliqué plus haut. Mais, à mesure qu'on opère sur de l'eau plus pure, la résistance au passage du courant devient de plus en plus considérable, de façon que l'expérience laisse douteuse la question de savoir si l'eau absolument pure est un électrolyte. Certaines considérations théoriques, que nous verrons plus loin (Chap. IV, n° 3), font pourtant croire que l'eau est un électrolyte très résistant. Celui-ci pourrait avoir deux modes de décomposition : il se dédoublerait en hydrogène et en oxygène pour de faibles valeurs de la force électromotrice employée, l'oxygène jouant dans ce cas le rôle d'un radical acide; mais, pour des forces électromotrices plus considérables, l'eau se dédoublerait en hydrogène et en oxhydrile (HO), ce corps jouant le rôle de radical acide; il réagirait sur l'eau à l'anode pour former de l'eau avec dégagement d'oxygène ($2HO + H^2O = 2H^2O + O$). Ainsi l'eau se comporterait comme un acide bibasique, ce qui n'a rien d'étonnant.

5. Lois quantitatives de l'électrolyse (lois de Faraday). — Faraday, vers 1833, a fait une étude de l'électrolyse au point de vue quantitatif. De cette étude sont résultées les trois lois suivantes qui portent son nom.

Première loi. — *Si plusieurs vases électrolytiques renfermant le même électrolyte sont placés dans un même circuit non bifurqué, à l'intérieur de chacun de ces vases il y a la même quantité d'électrolyte décomposée dans le même temps.*

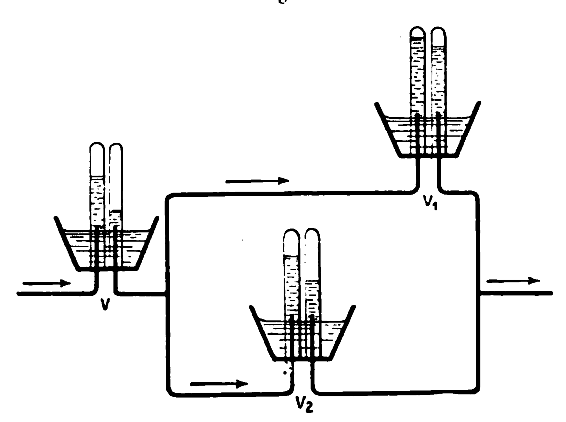
Ainsi, quelle que soit la position du vase électrolytique, fût-il même intercalé entre les éléments de pile qui fournissent le courant, quels que soient la forme, la grandeur et l'écartement des électrodes, le résultat est le même. Comme dans ces conditions une

même quantité d'électricité a traversé chacun des vases électrolytiques, on voit *qu'une même quantité d'électricité traversant un même électrolyte en décompose la même quantité.*

DEUXIÈME LOI. — *La quantité d'un même électrolyte décomposé dans le même temps est proportionnelle à l'intensité du courant.*

Pour démontrer cette loi, Faraday a employé le procédé suivant, aussi simple qu'élégant. Le circuit d'une pile est bifurqué; dans le circuit principal, on dispose un vase électrolytique V (*fig.* 6) et, dans

Fig. 6.



chacune des branches dérivées, on place un vase électrolytique V_1 et V_2 contenant le même électrolyte que V. Si l'on désigne par q, q_1 et q_2 les quantités d'électrolyte décomposées respectivement dans les vases V, V_1 et V_2 pendant le même temps, on trouve toujours que ces quantités satisfont à la relation

$$q = q_1 + q_2. \qquad (1)$$

D'autre part, en désignant par i, i_1 et i_2 les intensités du courant dans V, V_1 et V_2, on a (première loi de Kirchhoff, Livre I, Chap. XI, n° 5)

$$i = i_1 + i_2. \qquad (2)$$

La deuxième loi de Faraday se déduit aisément de ces deux relations.

Remarquons d'abord que d'après (1) q est plus grand que q_1, de même que d'après (2) i est plus grand que i_1. Ainsi *la quantité d'un même électrolyte décomposé dans le même temps augmente avec l'intensité du courant*. Par conséquent, *si deux courants constants décomposent dans le même temps la même quantité d'un même électrolyte, ces courants ont même intensité*. C'est la réciproque de la première loi.

Supposons maintenant que nous ayons disposé des résistances des deux circuits de façon que les quantités d'électrolyte décomposé en V_1 et V_2 soient les mêmes ($q_1 = q_2$); d'après ce qui vient d'être établi, on aura $i_1 = i_2$ et, d'après (1) et (2),

$$q = 2q_2 \quad \text{et} \quad i = 2i_2, \quad \text{d'où} \quad \frac{q}{q_2} = 2 = \frac{i}{i_2}.$$

Ainsi la loi est établie quand le rapport des intensités des courants est égal à 2. Supposons ensuite que les résistances des deux circuits dérivés soient réglées de façon à avoir $q_1 = 2q_2$; d'après ce qui vient d'être établi, on aura $i_1 = 2i_2$ et, d'après (1) et (2),

$$q = 3q_2 \quad \text{et} \quad i = 3i_2, \quad \text{d'où} \quad \frac{q}{q_2} = 3 = \frac{i}{i_2},$$

ce qui établit la loi quand le rapport des intensités est 3. Et ainsi de suite : on établirait la loi quand le rapport des intensités est un nombre entier quelconque. Il en résulte, par une démonstration très simple et très connue, que la loi subsiste encore si le rapport des intensités est un nombre fractionnaire ou incommensurable. L'expérience de Faraday suffit donc à établir la loi dans toute sa généralité.

Comme la quantité d'électrolyte décomposé par un courant constant est aussi proportionnelle au temps d'après ce qui précède, cette quantité est proportionnelle au produit it de l'intensité i par le temps t que dure le courant constant; or, it représente la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte; d'où cet autre énoncé très important de la deuxième loi de Faraday :

La quantité d'un même électrolyte décomposé est proportionnelle à la quantité d'électricité qui l'a traversé et ne dépend pas d'autre chose.

Sous cette forme la loi est applicable aussi aux courants d'intensité variable, mais de même sens.

TROISIÈME LOI. — *Lorsque différents électrolytes sont traversés par la même quantité d'électricité, les masses des ions déposés aux électrodes sont proportionnelles au quotient de leur masse atomique par leur valence.*

Pour établir cette loi, il suffit de placer dans un même circuit non bifurqué des vases électrolytiques renfermant divers électrolytes, de recueillir les produits de la décomposition aux électrodes, et d'en déterminer la masse ; on y arrive en prenant, par exemple, l'augmentation de masse de la cathode si c'est un métal adhérent qui s'est déposé dessus, ou en évaluant la masse d'après le volume, si c'est un gaz.

Comme exemple, supposons qu'un même courant traverse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de l'azotate d'argent, du sulfate de cuivre, du chlorure d'or et du chlorure de platine ; si dans le premier vase on a recueilli 1^{mg} d'hydrogène à la cathode, aux autres cathodes on trouvera en milligrammes $107,67 = \frac{107,67}{1}$ d'argent, $31,59 = \frac{63,18}{2}$ de cuivre, $65,4 = \frac{196,2}{3}$ d'or et $48,6 = \frac{194,4}{4}$ de platine, l'hydrogène et l'argent étant monovalents, le cuivre divalent, l'or trivalent, le platine tétravalent, et les numérateurs de ces fractions étant les masses atomiques des métaux correspondants.

La troisième loi étant établie par expérience dans le cas des cations, il en résulte immédiatement qu'elle est aussi exacte dans le cas des anions. C'est ainsi que, dans l'exemple précédent, pour 1^{mg} d'hydrogène dégagé à la cathode du premier vase, il se sera nécessairement porté à l'anode trempant dans les chlorures, en milligrammes, $35,37 = \frac{35,37}{1}$ de chlore, à celle trempant dans l'azotate $61,89 = \frac{61,89}{1}$ du radical monovalent AzO^3 (qui fournira 62,89 d'acide azotique et $7,98 = \frac{15,96}{2}$ d'oxygène par suite de l'action sur l'eau), à celle trempant dans l'acide sulfurique étendu ou dans un sulfate $47,91 = \frac{95,82}{2}$ du radical divalent SO^4 (qui donnera $48,91 = \frac{97,82}{2}$ d'acide sulfurique et 7,98 d'oxygène par action sur l'eau).

Il est évident qu'on peut aussi appliquer la troisième loi à la masse d'électrolyte décomposé, en remplaçant dans son énoncé *masse ato-*

mique par ***masse moléculaire,*** et en appelant ***valence de l'électrolyte*** la valence des parties en lesquelles il se scinde (AzO^3K monovalent, SO^4Cu divalent, $AuCl^3$ trivalent, etc.).

Dans l'application de la troisième loi, il est bon de remarquer que plusieurs métaux ont des valences différentes, suivant le genre de sels qu'ils forment. C'est ainsi que le cuivre ou le mercure, qui sont divalents dans les sels cuivriques ou mercuriques ($CuCl^2$, $HgCl^2$), sont monovalents dans les sels cuivreux ou mercureux (Cu^2Cl^2, Hg^2Cl^2); que le manganèse, le fer, le nickel ou le cobalt, qui sont divalents dans les sels manganeux, ferreux, nickeleux ou cobalteux ($MnCl^2$, $FeCl^2$, $NiCl^2$, $CoCl^2$), sont trivalents dans les sels manganiques, ferriques, nickeliques ou cobaltiques (Mn^2Cl^6, Fe^2Cl^6, Ni^2Cl^6, Co^2Cl^6).

On peut résumer de la façon suivante les trois lois de Faraday. Désignons par a la masse d'hydrogène que l'unité électromagnétique C.G.S. d'électricité dépose à la cathode. Cette quantité a possède toujours la même valeur quel que soit l'acide qui est électrolysé, en vertu de la deuxième et de la troisième loi; c'est un nombre, dont nous verrons la valeur un peu plus loin. En vertu de la troisième loi, l'unité d'électricité déposera à l'électrode une masse $a\frac{A}{n}$ d'un corps ou d'un radical, en désignant par A sa masse atomique et par n sa valence; en vertu de la deuxième loi, une quantité m d'électricité en déposera à l'électrode une masse M donnée par

$$M = a\frac{A}{n}m = a\frac{A}{n}it, \tag{3}$$

en désignant par i l'intensité d'un courant constant qui traverse l'électrolyte pendant le temps t.

L'expression $a\frac{A}{n} = \frac{M}{m}$ de la relation (1), c'est-à-dire la masse en grammes déposée à l'électrode par l'unité électromagnétique C. G. S. d'électricité, a reçu le nom d'*équivalent électrolytique* du corps ou du radical considéré. Nous verrons, un peu plus loin (n° 8), comment on a déterminé les équivalents électrolytiques.

6. **Électrolytes consécutifs.** — Les électrodes peuvent plonger dans deux électrolytes différents communiquant entre eux, soit à

travers les interstices d'une cloison poreuse, qui empêche leur mélange rapide, soit par superposition, étant séparés par suite de leur densité différente; la communication peut aussi avoir lieu par un ou plusieurs autres électrolytes, de façon qu'une chaîne d'électrolytes différents réunît les deux électrodes. Dans ce cas, à l'anode se dépose l'anion de l'électrolyte qui la baigne et à la cathode le cation de l'électrolyte qui l'entoure. Bien entendu, pour un équivalent électrolytique déposé à l'anode, il se dépose aussi un équivalent électrolytique à la cathode. Quant au cation de l'électrolyte qui touche l'anode, il s'unit à l'anion de l'électrolyte qui le suit, dont le cation, à son tour, s'unit à l'anion du suivant, et ainsi de suite jusqu'au dernier électrolyte de la chaîne.

Par exemple, supposons l'anode entourée par une dissolution de sulfate de zinc communiquant avec une dissolution d'azotate de cuivre, qui baigne la cathode. Par unité d'électricité ayant traversé ce système, un équivalent électrolytique de cuivre se sera déposé sur la cathode, tandis qu'un équivalent électrolytique du radical SO^4 se sera porté sur l'anode; enfin un équivalent électrolytique de zinc se sera uni à un équivalent électrolytique du radical AzO^3 à l'endroit où les électrolytes se touchent.

7. **Électrolytes mélangés.** — Lorsque plusieurs électrolytes différents sont mélangés dans le même vase électrolytique, ils sont décomposés simultanément par le passage du courant, de façon que les électrodes reçoivent des ions provenant des divers électrolytes.

Il en est de même dans l'électrolyse des sels d'acides polybasiques, contenant plusieurs métaux différents, des sels doubles, par exemple; à la cathode se déposent simultanément les divers cations.

Habituellement, les ions se déposent à l'état de mélange aux électrodes; quelquefois pourtant, ils se déposent à l'état de combinaison. C'est ainsi qu'en faisant passer dans un mélange de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre un courant de densité convenable à la cathode, il se dépose sur cette électrode un alliage de zinc et de cuivre.

Les proportions relatives des divers cations déposés dépendent de plusieurs conditions : des concentrations respectives, de la densité du courant à la cathode (quantité d'électricité qui passe pendant l'unité de temps par unité de surface), et de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Avec une différence de potentiel suffisamment

faible, on peut faire déposer totalement le cation d'un des électrolytes sans que ceux des autres électrolytes se déposent. C'est ainsi que dans un mélange d'azotate d'argent, d'azotate de cuivre et d'un peu d'acide azotique libre, avec une différence de potentiel de 1,3 volt à 1,4 volt entre les électrodes, supposées formées d'un même métal, l'argent se dépose sans cuivre à la cathode; lorsque tout l'argent s'est ainsi déposé, avec une différence de potentiel de 2 volts à 3 volts, on fait déposer ensuite le cuivre. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène, dont nous verrons la raison (Chap. III, n° 4).

Mais, quelles que soient les proportions des divers ions déposés, les masses de chacun d'eux satisfont toujours à la loi que nous allons indiquer, et qui n'est qu'une extension des lois de Faraday.

Remarquons d'abord que, dans le cas d'un sel pur monobasique, la relation (3) du n° 5, qui résume ces lois, donne

$$m = \frac{1}{a}\frac{n}{A} M \tag{1}$$

pour la quantité d'électricité m qui, en traversant l'électrolyte, dépose une masse M d'un corps ou radical de masse atomique A et de valence n.

Dans le cas de plusieurs électrolytes mélangés ou de sels polybasiques, dont les cations ont des masses atomiques A_1, A_2, A_3, ..., de valences n_1, n_2, n_3, ..., si M_1, M_2, M_3, ... sont les masses de chacun de ces cations déposées simultanément à la cathode, on a pour la quantité d'électricité m qui a traversé le mélange

$$m = \frac{1}{a}\frac{n_1}{A_1} M_1 + \frac{1}{a}\frac{n_2}{A_2} M_2 + \frac{1}{a}\frac{n_3}{A_3} M_3 + \ldots, \tag{2}$$

comme si chaque cation particulier avait nécessité une quantité d'électricité donnée par la même relation (1) que s'il était seul à se déposer. Bien enteudu, ce que nous venons de dire pour les cations s'applique aussi bien aux anions.

Nous verrons plus loin l'importance théorique de cette loi. Pour le moment, nous nous bornerons à la remarque pratique suivante : Si une dissolution saline est additionnée d'un acide, il se portera sur la cathode en général un mélange du métal et d'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'acide. D'après la relation (2), pour la même quantité m d'électricité, la masse de métal recueillie sera moins

grande que s'il n'y avait pas d'hydrogène déposé en même temps; or, si celui-ci est en petite quantité, il peut passer inaperçu, soit parce qu'il est absorbé par le métal soit parce qu'il reste dissous; on trouvera donc une augmentation de masse de la cathode inférieure à celle qu'on aurait eue si la dissolution n'était pas acide. Il faut bien remarquer, du reste, que, même si l'on prend une dissolution parfaitement neutre et pure au début de l'électrolyse, mais si l'anode est inattaquable au radical acide qui s'y porte, celui-ci se transformera en acide, qui se diffusera dans la liqueur; on retombera dans l'inconvénient précédent.

8. Détermination des équivalents électrolytiques. — En principe, pour obtenir la valeur des équivalents électrolytiques, il suffit de déterminer l'un d'eux, E ; la connaissance de la masse atomique A et de la valence n fera connaître la valeur a de l'équivalent électrolytique de l'hydrogène, puisque, par définition, on a $E = a\frac{A}{n}$. La connaissance des masses atomiques et des valences des autres corps fournira alors leur équivalent électrolytique d'après la relation de définition.

Puisqu'on a le choix, il convient de faire la détermination expérimentale sur un métal qui forme un dépôt bien adhérent à la cathode, pour qu'en prenant l'augmentation de masse de celle-ci, on ait bien la masse totale du métal qui y a été apportée par l'électrolyse. D'après ce qui vient d'être dit concernant les liqueurs acides, il faut avoir une liqueur exempte de tout acide et se servir d'une anode parfaitement attaquable par le radical acide ; ceci exige que la densité du courant ne soit pas trop considérable à l'anode. Bien entendu, pour conserver au bain sa pureté, il faut employer une anode formée du métal même contenu dans le sel qui est électrolysé, de façon, qu'en fin de compte, le courant n'ait fait que transporter le métal de l'anode à la cathode. Il est bon que l'équivalent électrolytique du métal soit élevé pour que la masse de métal déposée à la cathode soit grande et l'erreur relative sur les pesées faible, sans être obligé de faire passer une très grande quantité d'électricité. Enfin, il faut choisir un métal dont la masse atomique soit parfaitement bien connue.

C'est l'argent qui réalise le mieux les diverses conditions que nous

venons d'indiquer, la liqueur étant constituée par une solution aqueuse d'azotate d'argent bien neutre, voisine de la solution normale [1]. Aussi est-ce presque toujours ce corps qui a été choisi par les expérimentateurs. En principe, l'opération est fort simple : le vase électrolytique est placé dans un circuit contenant une pile de force électromotrice telle qu'elle produise un courant de densité convenable à l'anode (voisine de 10^{-3}), un rhéostat, enfin un dispositif permettant de constater l'invariabilité de l'intensité du courant et d'en mesurer la valeur absolue i [2]. Un chronomètre fait connaître en secondes le temps qui s'écoule entre le moment où le circuit est fermé et celui où il est ouvert, c'est-à-dire la durée de l'électrolyse; la quantité d'électricité m qui a passé est égale à it. Après avoir lavé et séché la cathode (opération qu'il est bon d'achever dans le vide sec), on la pèse, comme on l'avait fait antérieurement à l'électrolyse; son augmentation de masse fournit la masse M d'argent déposée, et le quotient $\frac{M}{m}$ donne l'équivalent électrolytique de ce métal.

Voici les résultats obtenus par les principaux expérimentateurs qui se sont occupés de cette question :

	Expérimentateurs.	Dates.	Équivalent électrolytique de l'argent en unités C.G.S.
MM.	Mascart..............	1882	0,011 156
	Kolhrausch...........	1884	0,011 183
Lord	Rayleigh.............	1884	0,011 179
MM.	Potier et Pellat.......	1890	0,011 192
	Patterson et Guthe....	1898	0,011 192
	Pellat et Leduc.......	1903	0,011 195

Les trois derniers résultats, qui sont bien concordants, ont été fournis par des expériences où toutes les précautions indiquées ont été prises, et où les appareils de mesure de l'intensité du courant pré-

[1] La solution est dite *normale* quand elle renferme par litre un nombre de grammes du corps égal à sa masse moléculaire.

[2] Par exemple, dans les expériences faites par MM. Potier et Pellat en 1890 et dans celles faites par MM. Pellat et Leduc en 1903, la méthode employée pour rendre le courant constant et en connaître l'intensité était celle que nous avons indiquée Liv. II, Chap. VI, n° 32. La force électromotrice de l'élément Latimer-Clark, qui était opposée à la différence de potentiel aux extrémités de la résistance métallique traversée par le courant, était mesurée avant et après la série des électrolyses par la méthode indiquée Liv. II, Chap. VI, n° 30.

sentaient de grandes garanties d'exactitude; aussi, adopterons-nous le nombre 0,011 195 qui doit être exact à moins de $\frac{1}{2000}$ près. Ainsi, un coulomb (10^{-1}) dépose 1^{mg},1195 d'argent.

La masse atomique de l'argent, métal monovalent, étant 107,67 en prenant 1 pour masse atomique de l'hydrogène, il en résulte, pour la constante a de la relation $M = a\frac{A}{n}m$, c'est-à-dire pour la fraction a de l'atome-gramme d'un corps monovalent libéré par 1 unité électromagnétique C. G. S. d'électricité,

$$(1) \qquad a = \frac{0,011\,195}{107,67} = 1,0397 \times 10^{-4}$$

et, pour la quantité d'électricité m nécessaire pour libérer 1 atome-gramme d'un corps de valence n,

$$(2) \qquad m = \frac{n}{a} = 9618\,n \text{ (unités électromagnétiques C. G. S.).}$$

On déduit de là le Tableau suivant :

Substance.	Masse atomique (A).		Valence (n).	Masse équivalente $\left(\frac{A}{n}\right)$.	Équivalent électrolytique $\left(E = a\frac{A}{n}\right)$.	Nombre de coulombs pour déposer 1g $\left(\frac{10}{E}\right)$.
Aluminium..	27,00		3	9,00	0,000 935 8	10 686
Antimoine...	119,96		3	39,99	0,004 158	2 405
Argent......	107,67		1	107,67	0,011 195	893,3
Bismuth.....	207,5		3	69,17	0,007 192	1 390
Cadmium...	111,8		2	55,9	0,005 812	1 721
Chlore.. ...	35,37		1	35,37	0,003 678	2 719
Cobalt... ..	58,7	(cobalteux)	2	29,35	0,003 052	3 277
		(cobaltique)	3	19,57	0,002 035	4 915
Cuivre... ..	63,18	(cuivreux)	1	63,18	0,006 569	1 522
		(cuivrique)	2	31,59	0,003 285	3 045
Étain.......	117,6	(stanneux)	2	58,8	0,006 114	1 636
		(stannique)	4	29,4	0,003 057	3 271
Fer........	55,9	(ferreux)	2	27,95	0,002 906	3 441
		(ferrique)	3	18,63	0,001 937	5 162
Hydrogène..	1		1	1,00	0,000 103 97	96 180
Magnésium..	24,2		2	12,1	0,001 258	7 950
Manganèse..	54,8	(manganeux)	2	27,4	0,002 849	3 510
		(manganique)	3	18,27	0,001 900	5 264

Substance.	Masse atomique (A).		Valence (n).	Masse équivalente $\left(\frac{A}{n}\right)$.	Équivalent électrolytique $\left(E = a\frac{A}{n}\right)$.	Nombre de coulomb pour déposer 1g $\left(\frac{10}{E}\right)$.
Mercure.....	199,8	(mercureux)	1	199,8	0,020 774	481,4
		(mercurique)	2	99,9	0,010 387	962,7
Nickel......	58,6	(nickeleux)	2	29,3	0,003 047	3 282
		(nickelique)	3	19,53	0,002 031	4 925
Or..........	196,2		3	65,4	0,006 800	1 471
Oxygène....	15,96		2	7,98	0,000 829 7	12 052
Palladium...	106,3		2	53,15	0,005 526	1 801
Platine......	194,4		4	48,6	0,005 053	1 979
Plomb......	206,4		2	103,2	0,010 730	931,9
Potassium...	39,03		1	39,03	0,004 058	2 464
Sodium.....	22,99		1	22,99	0,002 390	4 183
Zinc........	65,1		2	32,55	0,003 384	2 955

9. **Mesure de l'intensité d'un courant par électrolyse.** — La relation

$$M = a\frac{A}{n}it,$$

dans laquelle $a = 0{,}000\,103\,97$, permet, au moyen de la mesure de la masse M d'un cation déposé à l'électrode par un courant constant ayant duré t secondes, d'obtenir, en valeur absolue, l'intensité i de ce courant. Cette méthode, n'exigeant que des instruments (balance et chronomètre) qui se trouvent dans tous les laboratoires de Physique ou de Chimie, scientifiques ou industriels, est très employée.

Pour les raisons développées ci-dessus, c'est l'argent qu'il est préférable de déposer, en se mettant dans les conditions où l'on s'est placé pour déterminer son équivalent électrolytique (bain d'azotate d'argent de concentration normale, parfaitement neutre au méthylorange, densité de courant à l'anode voisine de 10^{-3}, anode en argent pur). On a alors

$$i = \frac{M}{t}\,\frac{1}{0{,}011\,195} = \frac{M}{t}\,89{,}33 \text{ unités électromagnétiques C.G.S.}$$

ou

$$I = \frac{M}{t}\,893{,}3 \text{ ampères},$$

M étant la masse d'argent déposée par un courant constant pendant t secondes.

On a employé aussi l'électrolyse des sels de cuivre; dans ce cas, la précision est moindre, principalement parce qu'il est plus difficile d'obtenir ces sels exempts d'acide.

Enfin, surtout autrefois, on s'est servi de l'électrolyse de l'eau acidulée, en recueillant les gaz et en mesurant leur volume, d'où le nom de *voltamètres* donné aux appareils à décomposition de l'eau acidulée (*fig.* 4), nom qui s'est étendu depuis à tous les vases électrolytiques, quelle que soit la substance électrolysée. Cette méthode est encore moins bonne que la précédente : une portion des gaz échappe par dissolution dans l'eau; le volume de l'oxygène est, du reste, réduit par son entrée en combinaison (eau oxygénée, acide persulfurique), comme l'ont montré principalement les travaux de M. Berthelot.

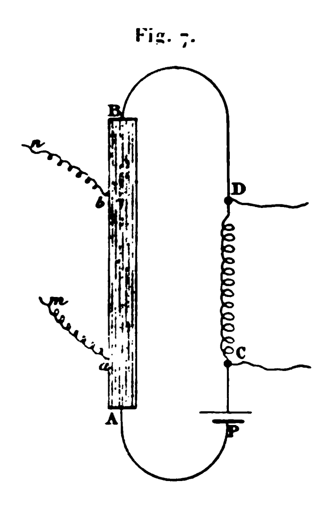
Grâce surtout aux recherches de M. Leduc, la méthode par l'électrolyse de l'azotate d'argent est devenue assez précise pour donner à $\frac{1}{1000}$ près l'intensité du courant. Mais il faut bien remarquer que la détermination faite ainsi est beaucoup plus pénible et moins précise qu'au moyen soit d'un électrodynamomètre absolu, soit d'un ampère-étalon, ou encore qu'au moyen du dispositif fondé sur la mesure de la différence de potentiel aux extrémités d'une résistance (Liv. II, Chap. VI, n° 32). L'électrolyse n'est, du reste, qu'un moyen indirect de mesurer l'intensité absolue, puisqu'il a fallu employer un électrodynamomètre absolu pour déterminer l'équivalent électrolytique de l'argent.

10. Mesure de la conductibilité des électrolytes. — L'étude de la conductibilité des électrolytes va nous faire entrer plus à fond dans la connaissance de la constitution de ces corps.

Nous avons vu (Liv. II, Chap. VI, n° 24) la difficulté particulière que présentait la mesure de cette conductibilité, à cause de la polarisation des électrodes (*voir* Chap. III); nous avons donné aussi le principe de deux méthodes qui lèvent cette difficulté. Mais il est bon d'entrer dans un peu plus de détails au sujet de la méthode électrométrique, dont la figure 7 suffira à rappeler le principe. Nous allons le faire en décrivant la disposition expérimentale de M. Bouty dans les recherches qu'il a effectuées vers 1884.

Le liquide électrolytique étudié est contenu dans un tube fin enroulé en hélice, terminé par deux entonnoirs A et B (*fig.* 8). De siphons gros et courts font communiquer le tube AB avec deux vases

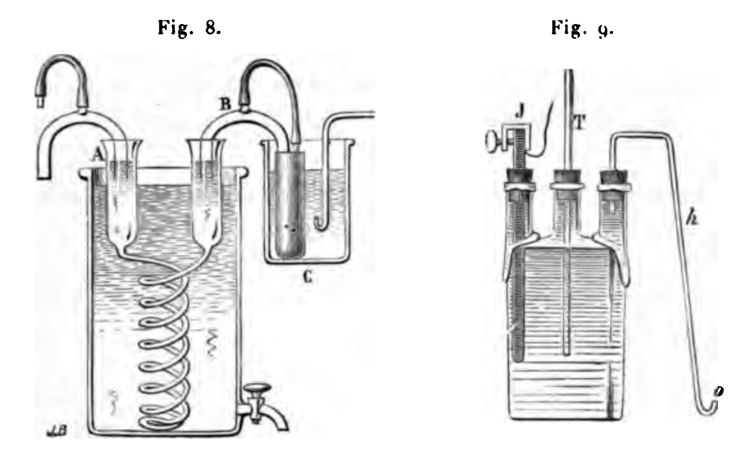
Fig. 7.



poreux (dont un seul est représenté sur la figure) contenant le même liquide que celui-ci; ces vases sont placés dans des bocaux renfermant une dissolution de sulfate de zinc, où plonge une large électrode en zinc (non représentée sur la figure). C'est par l'intermédiaire de ces électrodes que l'électrolyte est placé dans le circuit; celui-ci comprend, en outre, une pile pour fournir le courant et une boîte de résistance jouant le rôle de la résistance CD du schéma (*fig.* 7). Pour prendre la différence de potentiel en deux points de l'électrolyte (*a* et *b* du schéma), M. Bouty se sert de deux électrodes à la Paalzow, consistant en un flacon à trois tubulures (*fig.* 9) contenant une dissolution saturée de sulfate de zinc dans laquelle plonge une baguette de zinc amalgamé J; il communique par le tube recourbé *ho* avec l'un des vases C (*fig.* 8); une baguette de verre T (*fig.* 9) agit comme piston et permet de faire affleurer le liquide à l'extrémité *o* avant de plonger le tube dans le vase C. La différence de potentiel entre les deux baguettes de zinc J est la même que celle qui existe entre les liquides des flacons, parce que le liquide est un sel du métal même qui forme les baguettes et que, dans ces conditions, celles-ci ne peuvent pas se polariser (loi de Lippmann, Chap. III, n° 1); du reste, comme ce sont des électrodes parasites, la quantité

d'électricité qui les traverse est insignifiante, ce qui est une nouvelle raison pour qu'elles ne se polarisent pas. D'autre part, à cause de la grande section des siphons et des entonnoirs A et B, vis-à-vis de la section du tube fin enroulé en hélice, le potentiel de chacune des extrémités de ce tube ne diffère pas sensiblement de celui du vase C

Fig. 8. Fig. 9.



correspondant, c'est-à-dire de celui du flacon qui communique avec lui. Il en résulte qu'on peut admettre que la différence de potentiel des deux baguettes de zinc est la même que celle des deux extrémités du tube fin, car l'erreur commise est tout à fait négligeable. Quant à la différence de potentiel entre les deux baguettes de zinc, elle est mesurée par la méthode de compensation fondée sur l'emploi de l'électromètre capillaire, que nous avons décrite (Liv. II, Chap. VI, n° 29); on mesure de même la différence de potentiel aux deux extrémités de la résistance métallique traversée par le même courant que l'électrolyte; le rapport de ces deux différences de potentiel donne, comme nous le savons, le rapport de la résistance de l'électrolyte à la résistance métallique connue [1].

En substituant dans le tube fin un autre électrolyte, on obtient ainsi le rapport des résistances de deux colonnes identiques des électrolytes, d'où le rapport des conductibilités de ces deux liquides. En

---

[1] Au lieu de cette résistance métallique (DC, *fig.* 7), M. Bouty, dans la plupart de ses expériences, a employé une résistance d'un liquide électrolytique type, qui restait invariable pendant les expériences comparatives, et qui était disposée comme les autres résistances liquides.

y substituant du mercure, on obtient le rapport de la conductibilité d'un électrolyte à celle du mercure; or, cette dernière est connue en valeur absolue ($1,063.10^{-5}$ unités électromagnétiques C. G. S. à 0°), d'après les expériences qui ont servi à fixer la longueur de la colonne de mercure qui devait représenter l'ohm (Liv. II, Chap. VI, n°s 25 et 26); on a donc ainsi la valeur absolue de la conductibilité de l'électrolyte.

Ajoutons que le tube fin est entouré d'un bain d'eau permettant de faire varier et de connaître la température du liquide conducteur.

11. Variation de la conductibilité avec la concentration et la température. — Conductibilité moléculaire. — Dans tout ce qui suit, nous appellerons *concentration* le nombre de grammes g de l'électrolyte contenu dans 1^{cm^3} de la dissolution. La *dilution* est, par définition, l'inverse $\left(\frac{1}{g}\right)$ de la concentration; c'est, par conséquent, le nombre de centimètres cubes de la dissolution qui renferment 1^g de l'électrolyte.

Nous appellerons *concentration moléculaire* le quotient de la concentration g par la masse moléculaire M de l'électrolyte $\left(\gamma = \frac{g}{M}\right)$; autrement dit, la concentration moléculaire est le nombre de molécules-gramme de l'électrolyte contenus dans 1^{cm^3} de la dissolution. Ainsi une solution normale, qui correspond à 1 molécule-gramme par litre, a une concentration moléculaire égale à $\frac{1}{1000}$. La *dilution moléculaire* (∂) est l'inverse $\left(\frac{M}{g}\right)$ de la concentration moléculaire; c'est donc le nombre de centimètres cubes de la dissolution qui contiennent 1 molécule-gramme de l'électrolyte. Une solution normale a une dilution moléculaire égale à 1000.

Pour un même électrolyte, la conductibilité de la dissolution augmente avec la concentration et, d'une façon très grossière, proportionnellement. Aussi a-t-on été amené à considérer la *conductibilité moléculaire* (μ), définie comme le quotient de la conductibilité C de la solution par sa concentration moléculaire γ

$$\mu = \frac{C}{\gamma} = C\,\partial. \tag{1}$$

D'après les expériences de Kohlrausch, confirmées par M. Bouty,

la conductibilité moléculaire n'est pas une constante, mais va constamment en augmentant avec la dilution, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, et tend vers une limite pour une dilution infinie, comme le montre le Tableau suivant relatif au chlorure de potassium :

Dilution moléculaire (∂).	Conductibilité (en unités arbitraires) (C).	Conductibilité moléculaire ($\mu = C\partial$).
1 000	918	918 000
2 000	479	958 000
5 000	202	1 009 000
10 000	105	1 047 000
20 000	54	1 083 000
50 000	22,4	1 123 000
100 000	11,5	1 147 000
200 000	5,82	1 165 000
500 000	2,37	1 185 000
1 000 000	1,19	1 193 000
2 000 000	0,60	1 201 000
5 000 000	0,241	1 209 000
10 000 000	0,121	1 213 000
∞	0	1 230 000

La conductibilité moléculaire pour une dilution infinie (μ_∞) peut être obtenue soit par une construction graphique, soit en se servant d'une relation empirique.

On doit précisément à Kohlrausch une forme de relation qui, non seulement représente bien la manière dont la conductibilité varie avec la concentration moléculaire dans le cas du chlorure de potassium, mais, comme l'ont montré surtout les nombreuses mesures de M. Bouty, convient dans un grand nombre de cas, probablement pour tous les acides forts, les hydrates basiques forts et les sels contenant un acide fort ou une base forte.

Voici, d'après M. Bouty, la relation qui donne en unités électromagnétiques C. G. S. la conductibilité C d'une solution d'un sel neutre de concentration moléculaire $\gamma < 0{,}0001$ à une température t; n désigne la valence du sel (¹) et A une constante qui dépend de la

(¹) Rappelons que nous avons appelé (n° 5) *valence d'un électrolyte,* la valence des parties en lesquelles il se scinde.

nature de celui-ci :

$$(2)\qquad C = 8.109 \times 10^{-4} \frac{n\gamma}{1 - A\gamma^{\frac{1}{3}}} (1 - 0{,}0335\, t).$$

Il est à remarquer que cette formule ne renferme qu'un seul coefficient (A) dépendant de la nature du sel. Voici, d'après les recherches de M. Bouty, les valeurs de A pour quelques sels dans le cas de $\gamma < 0{,}00025$:

	A.		A.
Chlorure de potassium. .	2,976	Sulfure de zinc..	37,28
Azotate de potassium. ..	2,40	Azotate de plomb........	14,06
Sulfate de potassium	4,52		

D'après cette relation la conductibilité moléculaire μ d'une solution d'un sel neutre est donnée par

$$(3)\qquad \mu = \frac{C}{\gamma} = 8.109 \times 10^{-4} \frac{n}{1 - A\gamma^{\frac{1}{3}}} (1 - 0.0335\, t).$$

Elle donne pour la conductibilité moléculaire μ_{∞} dans le cas d'une dilution infinie ($\gamma = 0$) :

$$(4)\qquad \mu_{\infty} = 8.109 \times 10^{-4} (1 - 0.0335\, t)\, n.$$

Cette relation résume une loi fort remarquable que M. Bouty a tirée de ses expériences, et qui porte son nom : elle montre, en effet, que :

Tous les sels neutres de même valence n ont la même conductibilité moléculaire pour une dilution infinie ; celle-ci est proportionnelle à la valence.

Il n'y a qu'un petit nombre de sels qui font exception à cette loi (sels de lithium, de sodium, de calcium, de baryum), et encore l'écart entre les conductibilités moléculaires limites de ces sels et des autres est-il faible (de l'ordre de $\frac{1}{10}$). Ces sels présentent même en dilution extrêmement étendue l'électrolyse anormale dans le phénomène de transport des ions (n° 12), et l'explication de cette anomalie que nous donnons plus loin explique aussi l'anomalie qu'elle présente au point de vue de la conductibilité.

Quant aux acides et aux hydrates basiques, ces électrolytes se comportent le plus souvent comme des corps fortement anormaux tant au point de vue du transport des ions qu'au point de vue de la conductibilité; celle-ci, en apparence au moins, ne rentre pas dans la loi de M. Bouty. Voici, en effet, d'après cet auteur la valeur de la conductibilité moléculaire pour l'acide sulfurique très étendu :

$$(5) \qquad \mu = 31{,}68 \times 10^{-8} \frac{2}{1 + 20{,}93\,\gamma^{\frac{1}{3}}} (1 + 0{,}02108\,t).$$

La conductibilité moléculaire limite μ_{∞} pour $\gamma = 0$ est ainsi 3,906 fois plus grande à 0° que celle d'un sel neutre de même valence (2).

Les acides azotique et chlorhydrique (monovalents) possèdent une conductibilité moléculaire limite qui est sensiblement la moitié de celle de l'acide sulfurique (divalent). Les dissolutions des hydrates basiques présentent des particularités analogues : leur conductibilité moléculaire limite est intermédiaire entre celle des sels neutres monovalents et celle des acides monovalents. La thaline (hydrate de thalium) fait exception; sa conductibilité moléculaire limite est la même que celle des sels neutres normaux, d'après M. Bouty.

Les acides chloriques, chromiques et surtout les acides organiques présentent, à concentration moléculaire égale, des conductibilités moléculaires plus faibles que les acides forts de même valence; nous verrons dans le Chapitre suivant quelle en est la raison.

D'après la relation (3) relative aux sels neutres à électrolyse normale, le coefficient de variation de la conductibilité avec la température est le même pour tous ces sels en dissolution très étendue. Mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que ce coefficient de variation est le même que celui du coefficient de frottement de l'eau. Si la solution n'est pas très étendue, ce coefficient, tout en restant habituellement positif, est plus faible que celui que nous venons d'indiquer, et variable avec la concentration et la température. Dans certains cas exceptionnels, le coefficient de variation peut devenir négatif; c'est ainsi que M. Svante Arrhénius a trouvé que les solutions normales d'acide phosphorique (PhO^4H^3) et d'acide hypophosphoreux (PhO^2H^3) ont une conductibilité qui augmente jusqu'à une certaine température et diminue au delà; le maximum de conductibilité a lieu à 74° pour l'acide phosphorique et à 54° pour l'acide hypophosphoreux.

Une dissolution de sulfate de cuivre passe aussi par un maximum de conductibilité vers 96°, d'après M. Sack.

La relation (5) montre que les acides forts, même en dissolution extrêmement étendue, ont un coefficient de variation avec la température plus faible que ceux des sels neutres dans les mêmes conditions.

12. **Phénomène de Hittorf.** — Supposons un vase électrolytique séparé par une cloison poreuse en deux compartiments de même capacité et très vaste, que deux électrodes en platine soient aux extrémités opposées de ces deux compartiments, et qu'on y mette une même dissolution électrolytique. Si l'on fait passer le courant pendant quelque temps, qu'on interrompe celui-ci, et qu'on fasse l'analyse des liquides des deux compartiments, on trouve parfois que l'affaiblissement en électrolyte n'est pas le même dans les deux. Dans le cas où les quantités d'électrolyte disparues dans les deux compartiments sont égales, on dit que l'électrolyse est *normale;* dans le cas contraire, on dit qu'elle est *anormale*. Une dissolution de sulfate de potassium donne un exemple d'une électrolyse normale; une dissolution de chlorure de calcium, un exemple d'une électrolyse anormale. Dans ce dernier cas, en effet, si la dissolution est concentrée, pour une molécule-gramme décomposée dans tout le vase, on trouve un appauvrissement de 0,780 molécule-gramme du côté cathodique et un appauvrissement de 0,220 molécule-gramme du côté anodique. Le physicien allemand Hittorf, qui a étudié ce phénomène dès 1853, a désigné les nombres tels que $c = 0,780$ et $a = 0,220$, dont la somme est égale à l'unité, sous le nom de *nombres de transport*. Dans le cas d'une électrolyse normale on a $a = c = 0,5$.

L'expérience prouve que la plupart des sels à électrolyse anormale se rapprochent indéfiniment de l'électrolyse normale quand la dilution augmente indéfiniment.

13. **Explication possible des électrolyses anormales.** — Les quelques sels neutres qui, en dissolution très étendue, ne donnent pas des nombres de transport égaux sont aussi ceux qui n'obéissent pas à la loi de conductibilité moléculaire limite de M. Bouty. Les acides, les bases hydratées ont en général une conductibilité moléculaire limite différente de celle des sels neutres de même valence, et donnent des

nombres de transport très inégaux. Ainsi ce sont les mêmes corps qui, anormaux pour la loi de M. Bouty, sont aussi anormaux pour les nombres de transport. Il est donc fort probable que c'est une même cause qui produit la double anomalie.

Outre l'explication fondée sur une inégalité de mobilité des ions, que nous indiquons plus loin (Chap. II, n° 6), voici quelques autres explications possibles de ce phénomène.

Dans les dissolutions aqueuses, il peut se former des hydrates de l'électrolyte ; la molécule électrolysée peut ne pas être la molécule non hydratée et cela peut changer la valence de la molécule, qui figure dans la loi de la conductibilité limite, ainsi que les nombres de transport apparents (1).

---

(1) Pour mieux faire comprendre cette idée, prenons un exemple. Considérons une dissolution très étendue d'acide sulfurique. On admet qu'elle est formée de molécules électrolysables correspondant à la formule SO^4H^2, de masse moléculaire 98, et l'on dit qu'une molécule-gramme a été électrolysée quand on a recueilli 2g d'hydrogène, ou 16g d'oxygène aux électrodes inattaquables. Mais supposons que la véritable molécule électrolysée soit $SO^4H^2(H^2O)^3$, se scindant en SO^7 et 8 cations H ; la masse moléculaire est 152, et nous avons affaire maintenant à un électrolyte octovalent ($n = 8$). Il n'en résulte aucune erreur sur la concentration moléculaire γ, car la concentration est sensiblement la même que si, au lieu de g grammes de SO^4H^2, nous avions mis $g\,\frac{152}{98}$ grammes de $SO^4H^2(H^2O)^3$, mais, comme on doit remplacer dans l'expression $\gamma = \frac{g}{M}$ la masse moléculaire 98 par la masse moléculaire 152, la valeur de γ reste la même. La conductibilité moléculaire μ est donc aussi la même ; mais le quotient de cette conductibilité moléculaire par la valence, qui est quatre fois plus grande, donne sensiblement le même nombre que pour les sels neutres : l'électrolyse de l'acide sulfurique serait alors normale pour la loi de conductibilité moléculaire limite.

Quant aux nombres de transport, nous voyons que, lorsqu'il s'est produit 2g d'hydrogène, il n'y a eu que le quart de la molécule décomposé. Admettons que l'électrolyse de cette molécule hydratée soit normale ; dans chacun des deux compartiments, égaux en volume, aura disparu $\frac{1}{8}$ de la molécule hydratée ; mais, par suite de la réaction de l'anion sur l'eau [$SO^7 + 4\,H^2O = SO^4H^2(H^2O)^3 + 4O$], il se sera formé un quart de molécule dans le compartiment anodique ; l'appauvrissement anodique trouvé par l'expérience sera donc négatif et égal à $\frac{1}{8} - \frac{1}{4} = \frac{1}{8}$. Or, si l'on croit avoir électrolysé la molécule SO^4H^2, comme dans ce cas, d'après la réaction $SO^4 + H^2O = SO^4H^2 + O$, il se serait reformé une molécule de SO^4H^2 pour la quantité d'hydrogène recueillie, on prendra pour l'appauvrissement anodique qui aurait eu lieu si l'acide ne s'était pas reformé l'appauvrissement négatif expérimental augmenté d'une unité, c'est-à-dire $-\frac{1}{8} + 1 = \frac{7}{8}$. Le rapport de l'appauvrissement anodique à l'appauvrissement cathodique ainsi calculé est donc celui de 7 à 1. Ce n'est pas très éloigné de ce qui est indiqué, et cela constitue une électrolyse fortement anormale, tandis qu'on l'aurait

Cette explication peut convenir dans le cas où la conductibilité moléculaire limite paraît plus grande que celle de la majorité des électrolytes; en voici une autre, due à M. Svante Arrhénius, qui convient quand, au contraire, la conductibilité moléculaire limite paraît trop faible. Elle est fondée sur la polymérisation possible des molécules.

Supposons une molécule MA qui en dissolution se transforme en $(MA)^2$. Non seulement il n'y a rien d'impossible à cela, mais en outre d'autres phénomènes semblent prouver l'existence de molécules polymérisées en dissolution. Admettons que cette molécule double se scinde dans l'électrolyse en un anion A et un cation M^2A, qui arrivé à la cathode se dédouble en un atome de métal M et une molécule MA; pour une molécule simple en apparence électrolysée, il se sera transporté à la cathode une molécule du sel. S'il y a un mélange de molécules simples et de molécules doubles électrolysées, on pourra avoir ainsi pour l'appauvrissement cathodique expérimental tous les nombres de transport possibles depuis $\frac{1}{2}$ jusqu'à o. Si, au contraire, la molécule double se scinde en un cation M et un anion MA^2, qui, arrivé à l'anode, se dédouble en A et MA, pour une molécule simple en apparence électrolysée, il y aura une molécule transportée à l'anode. Un mélange de molécules simples et de molécules doubles ainsi décomposées pourra fournir tous les appauvrissements anodiques compris entre $\frac{1}{2}$ et o, c'est-à-dire tous les nombres de transport cathodiques compris entre $\frac{1}{2}$ et 1. L'électrolyse, quoique parfaitement normale, paraîtra anormale au point de vue des nombres de transport. D'autre part, remarquons que les molécules doubles se comportent dans ce mode de décomposition comme des molécules de même valence que la molécule simple. Si donc N est le nombre de toutes les molécules contenues dans l'unité de volume si elles étaient restées simples, et si P est le nombre de celles qui se sont doublées, $N - P$ est celui des molécules restées simples, et $\frac{P}{2}$ celui des molécules doubles; il en résulte que le nombre des molécules de même

---

trouvée normale, si l'on avait admis que c'est la molécule hydratée qui est réellement électrolysée.

Bien entendu, ce n'est qu'à titre d'exemple que nous donnons cette indication sans prétendre que ce soit là le phénomène qui se passe réellement.

valence que les molécules simples est $N - P + \frac{P}{2} = N - \frac{P}{2}\cdot$ La conductibilité correspond donc à un nombre $N - \frac{P}{2}$ de molécules, quand on croit qu'elle correspond à un nombre N.

D'une façon plus générale, il y a trop d'incertitude sur la nature des molécules réellement électrolysées pour que les expériences précédentes permettent d'affirmer qu'il existe de véritables électrolyses anormales. Pourtant, nous verrons plus loin (Chap. II, n° 7) qu'il existe probablement quelques électrolyses véritablement anormales.

14. Applications de l'électrolyse. — Les applications de l'électrolyse sont extrêmement nombreuses et importantes. Il ne rentre pas dans le cadre de ce Cours de les exposer. Nous rappellerons seulement la galvanoplastie, la dorure, l'argenture, le nickelage galvanique, l'affinage galvanique du cuivre, la production électrolytique des métaux (lithium, aluminium, etc.), et beaucoup d'autres industries chimiques, dont le nombre s'accroît rapidement depuis que les dynamos fournissent du courant continu d'une façon économique. Pour toutes ces applications, nous renverrons aux Ouvrages spéciaux.

Nous mentionnerons aussi l'usage que font les chimistes de l'électrolyse pour l'analyse quantitative [1].

---

[1] En particulier, *voir* J. RIBAN, *Traité d'analyse chimique quantitative* (Masson et Cie, éditeurs).

CHAPITRE II.

THÉORIE DES IONS.

Jusqu'à présent nous n'avons présenté que des résultats d'expérience, ainsi que les conséquences qui en découlent. Mais nous ne saurions passer sous silence la célèbre théorie des ions et de la dissociation électrolytique, qui, non seulement donne une explication simple des phénomènes d'électrolyse, mais, en outre, établit des liens entre un grand nombre de phénomènes, et dont les conséquences jusqu'ici n'ont jamais été démenties par l'expérience.

1. Ions et dissociations électrolytiques. — En adoptant l'idée, si féconde en Chimie, que les corps sont formés d'atomes, les atomes de même nature ayant même masse, il est tout naturel de penser que dans l'électrolyse les corps simples se déposent atome à atome sur les électrodes, ou les radicaux composés (AzO^3, SO^4, etc.), suivant le groupement atomique qui les constitue. Pour abréger le langage dans cette exposition, nous appellerons aussi *atome* ces groupements atomiques des radicaux.

Puisque les atomes de même nature ont même masse, la masse totale déposée à une électrode est proportionnelle au nombre des atomes; or, la quantité d'électricité qui a circulé étant proportionnelle à la masse déposée (deuxième loi de Faraday), est aussi proportionnelle au nombre des atomes qui se sont portés sur l'électrode. On est donc amené à penser que chaque atome de même nature transporte toujours la même quantité d'électricité, qui en est inséparable tant qu'il n'a pas touché l'électrode.

C'est précisément cet atome chargé de sa quantité d'électricité qu'on appelle, à proprement parler, un *ion,* nom qui a été donné par Faraday.

L'impossibilité pour un électrolyte de conduire un courant électrique sans être décomposé, ce qui résulte aussi de la seconde loi de Faraday, montre que le transport de l'électricité doit s'effectuer uniquement par les ions au sein d'un électrolyte. L'ion en touchant l'électrode perd sa charge électrique, qui sert à alimenter le courant en dehors de l'électrolyte, et passe à l'état de matière ordinaire.

En vertu de la loi de la conservation de l'électricité, nous voyons que, si les cations sont chargés d'une certaine espèce d'électricité, les anions correspondants sont chargés de l'autre espèce d'électricité, puisque cations et anions proviennent de molécules neutres. Comme c'est un flux d'électricité positive qui s'échappe de la cathode dans le circuit extérieur à l'électrolyte, il faut admettre que ce sont les cations qui apportent à la cathode l'électricité positive. En regardant ce qui se passe à l'anode nous en tirerons la même conclusion: puisqu'il arrive à l'anode du circuit extérieur un flux d'électricité positive, ou qu'il en part un flux d'électricité négative, il faut en conclure que les anions sont chargés négativement. Nous verrons, du reste, un peu plus loin, que, pour expliquer le sens du courant dans l'électrolyte lui même, on est forcé de considérer les cations comme chargés positivement et les anions comme chargés négativement.

Les ions ne différant des atomes correspondants que par leur charge électrique, nous dirons que les ions sont monovalents, divalents, etc., suivant que les atomes correspondants sont eux-mêmes monovalents, divalents, etc.

Puisqu'on admet que la masse des divers atomes est proportionnelle à la masse atomique de ceux-ci, et que d'après la troisième loi de Faraday la même quantité d'électricité libère des masses des différents ions proportionnnelles à leurs masses atomiques s'ils ont la même valence, il en résulte que le nombre d'atomes de même valence déposés sur les électrodes par le passage d'une même quantité d'électricité est le même, quelle que soit la nature de la matière déposée ainsi. Par conséquent, tous les atomes de même valence portent la même charge électrique en valeur absolue. En outre, puisque la quantité d'électricité qui dépose une masse d'ions monovalents égale à leur masse atomique ne dépose d'ions divalents qu'une masse égale à la moitié de leur masse atomique, il en résulte que les ions divalents portent chacun une charge électrique double de celle portée par un ion monovalent. Le même raisonnement nous montre que

les ions trivalents, les ions tétravalents, etc. portent des charges triples, quadruples, de celles portées par les ions monovalents :

La charge électrique portée par un ion ne dépend que de sa valence et lui est proportionnelle.

Telle est la conception de Faraday, généralement adoptée aujourd'hui. Le physicien suédois Svante Arrhénius, vers 1887, a complété cette théorie en reprenant une idée très hardie émise par Clausius, dès 1857, celle de la *dissociation électrolytique*. Elle a expliqué simplement un si grand nombre de phénomènes qu'elle s'est de plus en plus imposée.

Suivant Clausius et Arrhénius, un sel ou un acide dissous dans l'eau serait dissocié partiellement en ses ions, même en l'absence de tout courant. Ainsi dans une solution de sulfate de cuivre il existerait, outre du sulfate de cuivre, des ions cuivre et des ions SO^4 libres; les forces attractives qui s'exercent entre ces ions, possédant des charges de noms contraires, seraient contrebalancées par d'autres forces provenant du dissolvant (*pouvoir de dissociation*). En vertu de certaines propriétés des dissolutions que nous verrons plus loin, la dissociation électrolytique serait d'autant plus avancée que la dilution est plus grande, et la dissociation en ions serait complète dans les dissolutions extrêmement étendues. Ainsi une dissolution très étendue de sulfate de potassium ne renfermerait presque plus de ce sel mais seulement des ions potassium et des ions SO^4 libres.

Avant d'en faire application à l'électrolyse, indiquons quelques conséquences de cette théorie vérifiables par l'expérience, pour la justifier.

Quand une dissolution d'un sel ou d'un acide est incolore, il faut en conclure qu'aucun des deux ions n'est coloré. C'est ainsi qu'on constate que les ions K, Na, Ca, etc., ainsi que les ions Cl, Br, SO^4, AzO^3, etc., sont incolores. Mais les dissolutions très étendues des sels de fer, de cuivre, etc., dont les anions sont incolores (chlorures, sulfates, etc.), sont colorées, il faut en conclure que la couleur est due aux ions ferreux, ferriques, cuivriques, etc. De même les dissolutions très étendues des chromates, des permanganates, etc., dont les cations sont incolores (potassium, sodium, etc.), étant colorées, il faut en conclure que ce sont les ions chromiques, permanganiques, etc.

qui donnent leur couleur aux solutions. Mais alors tous les sels cuivriques dont les anions sont incolores doivent avoir, non seulement la même teinte mais encore la même intensité de coloration en dissolution très étendue de même concentration en cuivre. Or, ce point est parfaitement justifié par l'expérience. C'est ainsi qu'une dissolution de chlorure cuivrique, qui est verte lorsqu'elle est concentrée, est bleue comme une dissolution de sulfate ou d'azotate de cuivre lorsqu'elle est suffisamment étendue pour que la dissociation électrolytique soit à peu près complète. A l'aide du colorimètre on peut, du reste, voir que de mêmes longueurs de colonnes de dissolutions très étendues de sulfate, d'azotate, de chlorure, etc. de cuivre, renfermant la même quantité de cuivre par centimètre cube, donnent exactement le même bleu comme intensité.

La figure 10 représente, d'après M. Ostwald, le spectre d'absorption de solutions très étendues de divers permanganates, de même concentration moléculaire; on voit qu'il y a identité, quel que soit le cation.

Fig. 10.

Ce que nous venons de dire pour la couleur n'est qu'un cas particulier d'une loi plus générale, qui se déduit immédiatement de la théorie de la dissociation électrolytique, et qui s'est toujours montrée d'accord avec l'expérience :

Les propriétés physiques d'une dissolution saline peuvent être calculées comme la somme des propriétés de l'eau, du sel et des ions en tenant compte de leurs proportions, par conséquent, dans les dissolutions très étendues, comme la somme des propriétés de l'eau et des ions seulement.

La chaleur spécifique, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, la conductibilité électrique, etc. vérifient cette loi générale.

En Chimie, la théorie de la dissociation électrolytique conduit aussi à des conséquences parfaitement d'accord avec les faits. Les sels ou les acides n'ont aucune réaction chimique vive tant qu'ils ne sont pas en partie dissociés par l'addition de l'eau. C'est ainsi que l'acide sulfurique concentré, l'acide azotique concentré n'attaquent pas le fer, que l'acide chlorhydrique liquéfié et exempt d'eau n'attaque pas le carbonate de calcium. Il faut en conclure que les propriétés si vives des acides étendus ou des sels en dissolution sont dues aux ions libres. Mais alors tous les chlorures dissous doivent avoir une propriété commune, celle de l'ion chlore, tous les sels ferreux doivent avoir la propriété commune des ions ferreux, etc. Or, c'est bien ce qu'on observe, et ces propriétés sont dites celles du chlore (action sur les sels d'argent, par exemple) ou celles du fer (action sur le ferricyanure de potassium, par exemple), expressions qui ne sont pas correctes, comme le fait remarquer M. Arrhénius, puisque le chlore engagé dans un radical organique (acide chloracétique, éther éthylchlorhydrique, etc.) ne jouit pas de ces propriétés, pas plus que le fer d'un ferrocyanure ou d'un ferricyanure ; ce sont les propriétés des ions chlore ou des ions ferreux seulement.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions très étendues de deux sels différents, ces sels étant entièrement dissociés en leurs ions, ceux-ci restent encore libres après le mélange ; aucune réaction chimique n'ayant lieu, il ne doit y avoir aucune action calorifique accompagnant ce mélange ; c'est bien ce qu'on observe, en effet. Il en est tout autrement quand on mêle deux dissolutions, l'une d'un acide fort, l'autre

d'un hydrate basique, très étendues pour être totalement dissociées. Dans ce cas, l'hydrogène de l'acide (cation) s'unit à l'oxhydrile de la base (anion) pour former de l'eau non dissociée, tandis que l'anion de l'acide et le cation de la base restent libres pour former le sel dissocié. Il doit y avoir alors un dégagement de chaleur dû seulement à l'union de l'hydrogène et de l'oxhydrile; mais alors, cette quantité de chaleur doit être toujours la même pour la même quantité d'eau formée, quel que soit l'acide, quelle que soit la base. Or, c'est parfaitement ce que constate l'expérience.

Les méthodes qui permettent de déterminer le degré de dissociation d'un électrolyte en dissolution, et que nous verrons un peu plus loin, montrent que les acides dits *forts* sont bien plus facilement dissociés que les acides dits *faibles :* au degré de dilution où l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc. sont presque complètement dissociés, l'acide acétique, l'acide tartrique, etc. le sont très peu. Aussi la loi précédente est-elle plus difficile à mettre en évidence dans le cas des acides faibles parce qu'il faut les étendre d'une trop grande quantité d'eau pour être dans les conditions où elle doit se vérifier. Avec les concentrations ordinaires, les acides faibles étant peu dissociés avant le mélange doivent d'abord se dissocier pour réagir sur la base; il faut donc retrancher de la chaleur produite par la formation de l'eau celle nécessaire à la décomposition de l'acide. Il en résulte que la chaleur totale de réaction observée est moindre que pour les acides forts.

Depuis longtemps, les médecins savent que les corps qui ont une action spécifique sur l'organisme et qu'on emploie à l'état de sel (quinine, morphine, etc.) produisent des effets indépendants de l'acide du sel, pourvu que les sels de sodium de ces acides soient sans action sur l'économie à la dose employée. Comme les sels actifs se trouvent très dilués dans les liquides aqueux de l'organisme, ils doivent être complètement dissociés en leurs ions, et l'effet est dû à l'ion quinine, l'ion morphine, etc.; cet effet doit donc bien être indépendant de l'anion auquel il est associé.

Mais ce qui a le plus puissamment contribué à faire adopter la théorie de la dissociation électrolytique, c'est l'explication qu'elle a fournie du fait que les électrolytes ne suivent pas les lois de Van't Hoff. On sait qu'on peut déduire de la valeur de la pression osmotique

[illegible] d'ébullition [illegible] pression osmo[illegible] pour les éle[illegible]

[illegible] comme [illegible] de pres[illegible] sur la pres[illegible]

[illegible] de la Thermodyna[illegible] approximations [illegible]

$$[illegible] \qquad (1) \qquad \varpi = [illegible]$$

[illegible] par rapport [illegible] de fusion [illegible] T [illegible] la densité de [illegible] température T [illegible] d'ébullition [illegible] du dissolvant [illegible] T [illegible] D sa densité pour la température T [illegible] de la chaleur [illegible] du point de [illegible] d'ébullition (ébul[illegible] dissolution par [illegible] définition de cette grandeur.

[illegible] M. Van't Hoff a établi [illegible] était liée au vo[illegible] T par la même relation que la pression [illegible] à sa température, c'est-à-dire [illegible] C. G. S., M la masse [illegible] *m* [illegible] que contient le volume *v* de la dissolution, on a, au moins d'une façon approchée,

(2) $$\varpi v = G \frac{m}{M} T$$

Si l'on désigne par K le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme et par N le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume de la dissolution, on a $\frac{m}{M} = \frac{N v}{K}$, d'où en remplaçant

(3) $$\varpi = \frac{GT}{K} N.$$

On voit par cette dernière relation que la pression osmotique ne dépend à une même température T que du nombre N de molécules contenues dans l'unité de volume du dissolvant, et est proportionnelle à ce nombre.

Cette relation de Van't Hoff, qui s'applique bien pour la dissolution dans l'eau des substances qui ne sont pas des électrolytes, se trouve en défaut quand la substance dissoute est un électrolyte : pour avoir une valeur exacte de ϖ, il faudrait, en em-

trolytes, cette méthode est en défaut, les résultats qu'elle donne étant toujours trop faibles. M. Arrhénius a expliqué ce désaccord en admettant que les ions libres jouent pour les lois de Van't Hoff le même rôle que les molécules. Ainsi supposons qu'on ait fait dissoudre dans l'eau n molécules de chlorure de potassium et qu'une fraction α de ces molécules se trouvent dissociées dans la dissolution (α est ce qu'on appelle le *degré de dissociation*), alors $(1-\alpha)n$ molécules de chlorure de potassium subsisteront dans la liqueur et il y aura, en outre, αn ions chlore et αn ions potassium ; de façon que, si les ions jouent le même rôle que les molécules pour les phénomènes de pression osmotique, c'est comme si dans la liqueur il y avait, non pas n molécules, mais $(1-\alpha)n + 2\alpha n = (1+\alpha)n$ molécules. Si c'est du sulfate de potassium qu'on a fait dissoudre, la molécule (SO^4K^2) se dissociant en trois ions (l'ion SO^4 et les deux ions K), à n molécules qu'on a mis en solution correspond une somme d'ions et de molécules égale à $(1+2\alpha)n$. D'une manière générale, si la molécule se scinde en i ions, la somme des molécules et des ions en dissolution est $[1+(i-1)\alpha]n$. La mesure de la pression osmotique (du point d'ébullition ou du point de congélation) fait ainsi connaître

$$k = 1 + (i-1)\alpha$$

[*voir* la note (1)] et, par conséquent, le degré de dissociation α pour le degré de dilution de la dissolution étudiée.

Nous exposerons plus loin un autre moyen très différent d'obtenir le degré de dissociation α, fondé sur la mesure de la conductibilité électrique (n° 3); or les valeurs fournies pour α par ces deux mé-

---

ployant la relation ci-dessus, prendre pour N_1 un nombre plus grand. L'accord est établi si l'on admet, avec M. Svante Arrhénius, qu'une partie des molécules sont dissociées en ions, et que ceux-ci se comportent pour les pressions osmotiques comme les molécules elles-mêmes. En appelant i le nombre d'ions auxquels donne naissance la dissociation de la molécule considérée et α le degré de dissociation, et posant $k = 1 + (i-1)\alpha$, ainsi que nous l'expliquons dans le texte, le nombre N_1 de molécules mises en dissolution doit être remplacé par kN_1 dans la théorie de M. Arrhénius, et, par conséquent, la relation (2) par

$$\varpi v = G\frac{km}{M}T, \qquad (4)$$

relation qui, par la mesure de ϖ et autres grandeurs faciles à connaître, fournit la valeur de k et, par conséquent, le degré de dissociation α.

thodes sont identiques aux erreurs d'expérience près, l'étude, faite sous la direction de M. Arrhénius, ayant porté sur un nombre considérable d'électrolytes. Rien n'est plus concluant en faveur de la théorie de ce savant.

Arrivons maintenant à l'explication des phénomènes d'électrolyse dans la théorie de la dissociation électrolytique. Lorsqu'un courant traverse un électrolyte, en vertu de la loi d'Ohm, la couche liquide qui touche l'anode est à un potentiel plus élevé que celle qui touche la cathode, et dans tout l'électrolyte règne un champ électrique dont le sens est le même que celui du courant. Sous l'influence de ce champ les ions libres, puisqu'ils sont électrisés, sont soumis à une force électrique; les cations étant chargés positivement se dirigent dans le sens du champ, c'est-à-dire du courant, par conséquent se transportent vers la cathode, tandis que les anions, chargés négativement, sont soumis à une force en sens inverse du champ et se transportent vers l'anode. Le phénomène de l'électrolyse se trouve donc rattaché ainsi de la façon la plus simple aux phénomènes électrostatiques, aussi bien dans le cas des électrolytes purs que dans celui des mélanges d'électrolytes, aussi bien au point de vue quantitatif qu'au point de vue qualitatif. Il est inutile de montrer que les lois de Faraday découlent de cette théorie, puisqu'elles nous ont servi à trouver les propriétés des ions; mais il n'était pas inutile de faire remarquer que la loi quantitative des mélanges d'électrolytes, sur laquelle nous ne nous sommes pas appuyés, en découle aussi évidemment.

Pour satisfaire à la théorie de M. Arrhénius, il faut admettre que, toutes les fois qu'il y a électrolyse, l'acide ou le sel était préalablement dissocié en ions, au moins partiellement. Cette dissociation doit encore se produire quand les électrolytes sont dissous dans quelques liquides autres que l'eau (l'alcool amylique, par exemple) si, dans ces conditions, l'électrolyse peut se produire. Mais c'est l'eau qui, de tous les liquides, a le plus grand pouvoir dissociant; car, à concentration égale, les dissolutions aqueuses conduisent beaucoup mieux le courant que les autres (*voir* n° 2). Les dissolutions des acides ou des sels dans certains dissolvants se comportent comme des isolants : ces dissolvants n'ont aucun pouvoir dissociant. Puisque les électrolytes fondus par voie ignée subissent l'électrolyse, il faut aussi, d'après cette théorie, qu'ils soient partiellement dissociés en ions.

2. Mobilité des ions. — Un ion de valence n porte une charge de valeur absolue ne, en appelant e la charge portée par un ion monovalent; en désignant par φ l'intensité du champ électrique à l'endroit où se trouve l'ion, celui-ci est soumis à une force électrique $ne\varphi$. Comme l'ion se meut dans un milieu très résistant sous l'influence de cette force, il prend une vitesse qui lui est proportionnelle et, par conséquent, qui est proportionnelle à l'intensité φ du champ électrique. En désignant par u et par v les vitesses respectives du cation et de l'anion dans une électrolyse, on a donc

$$(1) \qquad u = k_1\varphi \quad \text{et} \quad v = k_2\varphi,$$

où k_1 et k_2 sont des coefficients indépendants de l'intensité du champ φ et qu'on appelle la *mobilité de l'ion*. Remarquons que k_1 ou k_2 ne peut dépendre que de la nature des frottements; or, dès que la dissolution de l'électrolyte dans l'eau n'est pas concentrée, les frottements qu'éprouvent les ions dans leur déplacement sont sensiblement les mêmes que dans l'eau pure, le nombre des molécules d'eau rencontrées par l'ion étant beaucoup plus considérable que le nombre des molécules du sel ou des autres ions ([1]); la mobilité k d'un ion est alors indépendante de la concentration, et indépendante aussi de la nature de l'autre ion auquel il est associé dans la molécule; c'est une constante pour un même ion à une même température.

Considérons une colonne cylindrique d'un électrolyte parcourue par un courant de façon que les surfaces équipotentielles soient des sections droites du cylindre; soit s leur aire. Désignons par N_1 le nombre de molécules dissociées contenues dans 1^{cm^3} de la dissolution; en appelant n la valence de l'électrolyte, $+N_1ne$ est la charge portée par les cations contenus dans 1^{cm^3} de la dissolution, et $-N_1ne$ est la charge portée par les anions. Dans un cylindre droit ayant pour base une section droite de la colonne électrolytique et pour hauteur la vitesse u de déplacement des cations, il y a, portée par ceux-ci, une charge positive égale à $N_1 ne.us$, qui passe à travers

([1]) Considérons, par exemple, une solution décinormale, c'est-à-dire de concentration moléculaire égale à 0,0001. Chaque centimètre cube de la dissolution renferme environ 1^g d'eau, soit $\frac{1}{18}$ de molécule-gramme d'eau. On voit que le nombre des molécules d'eau est au nombre des molécules du sel (dissociées ou non), comme $\frac{10000}{18} = 555$.

la section droite considérée pendant l'unité de temps dans le se du champ ; de même, il passe pendant le même temps à travers ce section, en sens inverse du champ, une charge négative $N_1\,ne.vs$ port par les anions. D'après sa définition même, l'intensité du courant donnée par

$$(2) \qquad i = N_1\,neus + N_1\,nevs = N_1\,nes(u+v).$$

En remplaçant dans (2) u et v par leur valeur (1) il vient

$$(3) \qquad i = N_1\,nes(k_1+k_2)\varphi.$$

3. **Détermination du degré de dissociation d'après la conducti lité moléculaire.** — M. Arrhénius a déduit, de la façon dont varie conductibilité moléculaire avec la concentration, le degré de dis ciation électrolytique. Nous allons reproduire, à la forme près, s raisonnement.

Considérons, comme ci-dessus, une colonne cylindrique d'une d solution électrolytique traversée par un courant constant de faç que les sections droites soient des surfaces équipotentielles. Dé gnons par V la différence de potentiel entre deux sections droi distantes d'une longueur l. Soient s l'aire de la section droite, C conductibilité de la solution et i l'intensité du courant. D'après la d'Ohm, celle-ci est donnée par

$$(1) \qquad i = \frac{CVs}{l} = C\varphi s,$$

en désignant, comme ci-dessus, par φ l'intensité du champ él trique $\frac{V}{l}$. En égalant cette expression de i avec l'expression (3) numéro précédent, il vient

$$(2) \qquad C = N_1\,ne(k_1+k_2),$$

expression indiquée par M. Kohlrausch.

Or, en appelant γ la concentration moléculaire de la dissolut et K le nombre très grand de molécules qui se trouvent dans 1 mo cule-gramme, $K\gamma$ est le nombre de molécules qui se trouvent dans 1 en désignant par α le degré de dissociation, $K\gamma\alpha$ représente nombre N_1 de molécules dissociées dans 1^{cm^3} ($N_1 = K\gamma\alpha$). En re plaçant N_1 par cette valeur dans (2), et en appelant, comme ci-dess

μ la conductibilité moléculaire $\frac{C}{\gamma}$, il vient

$$\frac{\mu}{\alpha} = \frac{C}{\gamma\alpha} = \mathrm{K}en(k_1 + k_2). \tag{3}$$

Le dernier membre ne renfermant que des quantités indépendantes de la concentration dès que celle-ci n'est plus très grande, il en résulte que $\frac{\mu}{\alpha}$ est indépendant de la concentration : *le degré de dissociation α est proportionnel à la conductibilité moléculaire μ.*

Or, l'expérience prouve que la conductibilité moléculaire augmente toujours avec la dilution, et tend vers une limite quand la dilution tend vers l'infini (Chap. I, n° 11); il en est donc de même du degré de dissociation. Mais la limite de celui-ci ne peut être atteinte que si toutes les molécules sont dissociées; par conséquent, la conductibilité moléculaire μ pour une dilution infinie correspond à $\alpha = 1$. En vertu de la constance de $\frac{\mu}{\alpha}$, on a donc

$$\frac{\mu}{\alpha} = \frac{\mu_\infty}{1} \qquad \text{d'où} \qquad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}. \tag{4}$$

Ce rapport, qui représente ainsi le degré de dissociation, est inscrit dans la deuxième colonne du Tableau suivant relatif au chlorure de potassium.

Dilution moléculaire du chlorure de potassium.	Degré de dissociation $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ observé.	calculé.
1 000	0,746	»
20 000	0,881	0,901
50 000	0,913	0,925
100 000	0,933	0,940
200 000	0,947	0,952
500 000	0,963	0,964
1 000 000	0,970	0,971
2 000 000	0,977	0,977
5 000 000	0,983	0,983
10 000 000	0,986	0,986
∞	1,000	1,000

Nous avons déjà dit que les degrés de dissociation ainsi déterminés

coïncident parfaitement avec les degrés de dissociation déterminés par la mesure du point de congélation des dissolutions.

Nous ferons remarquer combien est grande la dissociation électrolytique, puisque pour une dissolution normale ($\gamma = 0{,}001$ ou $\delta = 1000$), 75 pour 100 environ des molécules sont dissociées.

Pour tous les acides forts, pour les bases fortes et pour les sels des acides forts ou des bases fortes, la solution normale présente déjà un grand degré de dissociation; mais les déterminations des conductibilités moléculaires font voir aussi que les acides faibles sont peu dissociés en solution normale, comme le montre le Tableau suivant relatif à l'acide acétique :

Dilution moléculaire (∂).	Conductibilité moléculaire ($\mu = C\,\partial$).	Degré de dissociation $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ observé.	calculé.
994	1 270	0,00402	0,0042
2 020	1 940	0,00614	0,0060
15 900	5 260	0,0166	0,0167
18 900	5 630	0,0178	0,0178
1 500 000	46 600	0,147	0,150
3 010 000	64 800	0,205	0,202
7 480 000	95 100	0,301	0,305
15 000 000	129 000	0,408	0,401
∞	316 000	1,000	1,000

Ainsi, dans une solution normale d'acide acétique, le nombre des molécules dissociées n'atteint pas 5 pour 1000 et, avec l'énorme dilution moléculaire de 15 000 000, la dissociation n'atteint encore que 40 pour 100 environ des molécules, tandis que, pour la solution normale de chlorure de potassium, elle atteint, comme nous l'avons vu, 75 pour 100 [1].

La forme donnée par M. Kohlrausch à la relation qui lie la con-

[1] Cette faible dissociation des acides faibles, vis-à-vis de la grande dissociation de leur sel alcalin, explique pourquoi l'acide tartrique n'obéit pas à la loi d'Oudemans, d'après laquelle tous les tartrates alcalins, pour une même dilution moléculaire suffisamment grande, présentent le même pouvoir rotatoire. Dans ces conditions, les tartrates sont presque entièrement dissociés en ions, et c'est l'ion tartrique qui jouit du pouvoir rotatoire; celui-ci doit donc être indépendant de la base; tandis que, l'acide tartrique étant à peine dissocié en ions, son pouvoir rotatoire peut être tout différent.

ductibilité à la concentration (Chap. I, n° 11) permet immédiatement d'exprimer le degré de dissociation électrolytique en fonction de la concentration γ. On tire, en effet, des relations (3) et (4) du n° 11 du Chapitre I :

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{1}{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}. \tag{5}$$

La troisième colonne du Tableau de la page 41 donne les rapports calculés par cette relation de M. Kohlrausch dans le cas du chlorure de potassium ($A = 2,976$), en regard des rapports $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ obtenus par l'expérience (deuxième colonne). On voit que la concordance est d'autant meilleure que la solution est plus diluée.

M. Ostwald et M. Vant't Hoff ont appliqué la loi de Guldberg et Waage sur la dissociation des gaz au cas de la décomposition électrolytique, en admettant que les molécules ou les ions se comportent dans une dissolution comme les molécules gazeuses dans un espace vide de toute matière. Soient γ la concentration moléculaire (nombre de molécules-gramme contenues par unité de volume) et K le nombre très grand de molécules contenues dans 1 molécule-gramme ; alors $K\gamma\alpha$ est le nombre des molécules dissociées. Le nombre v de ces molécules qui se reforment pendant l'unité de temps par recombinaison des ions est, d'après la loi de Guldberg et Waage, proportionnel au produit du nombre des cations et du nombre des anions; on a donc $v = h\alpha^2K^2\gamma^2$, en désignant par h une constante. D'autre part, le nombre v' de molécules qui se dissocient en ions pendant l'unité de temps est proportionnel au nombre $(1 - \alpha)K\gamma$ des molécules non encore dissociées : $v' = h'(1 - \alpha)K\gamma$, en désignant par h' une nouvelle constante. Mais, en régime permanent, le nombre des dissociations et des recombinaisons étant le même par unité de temps, on a $v = v'$; d'où

$$h'(1 - \alpha)K\gamma = h\alpha^2K^2\gamma^2; \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\gamma = \frac{1}{K}\frac{h'}{h} = A, \tag{6}$$

en désignant par A la constante $\frac{1}{K}\frac{h'}{h}$.

Cette relation, où la *constante de dissociation* A se détermine par une mesure de α correspondant à une concentration convenable, s'applique très bien à tous les acides faibles monobasiques; M. Ostwald

en a vérifié l'exactitude pour près de 200 acides. M. Bredig a montré qu'elle s'appliquait bien aussi à l'ammoniaque et à un certain nombre de ses dérivés. La quatrième colonne du tableau de la page 42 indique le degré de dissociation de l'acide acétique calculé par cette relation: en la comparant à la troisième colonne, qui donne les degrés de dissociation déduits de la mesure des conductibilités, on voit que les différences sont très faibles, ne présentent rien de systématique, et sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

De la relation (6) on tire aisément la relation qui donne la conductibilité moléculaire μ en fonction de la concentration γ : il suffit d'y remplacer α par sa valeur $\frac{\mu}{\mu_\infty}$; il vient ainsi

$$(7) \qquad \frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)}\gamma = A,$$

où les deux constantes A et μ_∞ sont déterminées par deux expériences.

La relation (6), et par conséquent la relation (7), ne conviennent pas pour les acides forts, les bases fortes et les sels, c'est-à-dire pour les électrolytes qui subissent fortement la dissociation électrolytique, sans qu'on sache trop pourquoi [1]. Comme nous l'avons vu, dans ce cas, c'est la formule empirique de M. Kohlrausch qui donne de bons résultats.

4. **Détermination de** Ke. — Le produit Ke du nombre K de molécules qui sont contenues dans une molécule-gramme par la charge e d'un ion monovalent, qui figure dans la relation (3) du n° 3, peut être déterminé.

Remarquons d'abord que, lorsqu'un conducteur homogène est parcouru par un courant obéissant à la loi d'Ohm, comme c'est le cas

---

[1] M. Van't Hoff a modifié la relation (6) pour la rendre applicable au cas des électrolytes fortement dissociés; voici cette formule modifiée :

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}\gamma = A.$$

Mais, comme cette formule ne repose sur aucune considération théorique, qu'elle ne donne pas de meilleurs résultats que la formule de M. Kohlrausch, et qu'elle est d'un calcul beaucoup moins simple, il n'y a pas lieu de s'y arrêter davantage.

pour les électrolytes, l'intérieur du conducteur reste à l'état neutre [1]. Il en résulte que, dans chaque volume pris à l'intérieur de l'électrolyte,

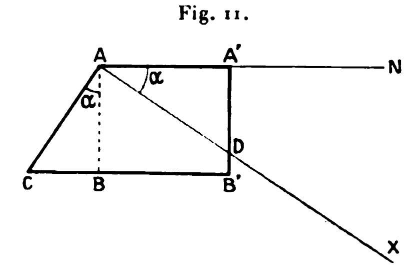
---

[1] Pour démontrer cette propriété en toute généralité, nous nous appuierons sur la relation de Poisson (Liv. I, Chap. IV, n° 5 et n° 10) $K\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) = -4\pi\rho$, où V représente le potentiel, K le pouvoir inducteur spécifique du milieu et ρ la densité électrique cubique.

Remarquons que, quel que soit le conducteur, métallique ou électrolytique, l'électricité se déplace toujours dans la direction du champ électrique, c'est-à-dire que les lignes de courant se confondent avec les lignes de force du champ électrique.

Considérons dans le conducteur une portion infiniment courte d'un tube de force infiniment étroit AA'CBB' (*fig.* 11), AB et A'B' étant deux sections droites de ce

Fig. 11.



tube de force et AC une section oblique normale à une direction quelconque AX, faisant un angle α avec la direction AN du champ. Appelons ds l'aire de la section droite AB et $d\sigma$ l'aire de la section oblique AC. La quantité d'électricité ne pouvant ni augmenter ni diminuer dans le tronçon ABC en régime permanent, car il en résulterait des variations de potentiel que l'expérience montre ne pas exister (Liv. Ier, Chap. XI, n° 4), la quantité d'électricité qui traverse AC est la même que celle qui traverse AB pendant le même temps, c'est-à-dire que l'intensité du courant à travers AC est la même que celle à travers AB; désignons par di sa valeur et posons

$$(1) \qquad di = D\,ds = u\,d\sigma.$$

D est ce qu'on appelle la *densité du courant* à travers la section normale au courant AB, et u la *densité du courant* à travers la section oblique AC, ou la *composante de la densité du courant suivant* AX. Comme $ds = d\sigma \cos\alpha$, on a

$$(2) \qquad u = D\cos\alpha.$$

Désignons par V le potentiel sur la surface équipotentielle AB et par $V + dV$ le potentiel sur la surface équipotentielle A'B'; en appelant dn la longueur AA' et c la conductibilité du milieu, la loi d'Ohm donne

$$(3) \qquad di = -c\,ds\frac{dV}{dn} \qquad \text{d'où} \qquad D = -c\frac{dV}{dn}.$$

Appelons dx la longueur AD pour laquelle le potentiel varie aussi de dV, on a $dn = dx\cos\alpha$. En remplaçant dn par cette valeur dans la relation précédente, et

il y a toujours autant de cations que d'anions, si c'est un électrolyte monovalent, et, d'une façon générale, le nombre des cations est équi-

---

multipliant les deux termes par cos α, il vient

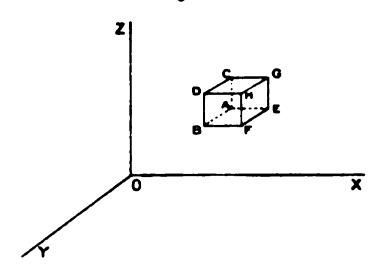
$$u = D\cos\alpha = -c\frac{dV}{dx}. \tag{4}$$

Mais $\frac{dV}{dx}$ représente la dérivée partielle de V par rapport à l'abscisse x, si AX est parallèle à l'axe de coordonnée OX; par la même démonstration on a, en désignant par v et w les composantes de la densité du courant suivant les deux autres axes de coordonnées OY et OZ,

$$u = -c\frac{\partial V}{\partial x}, \qquad v = -c\frac{\partial V}{\partial y}, \qquad w = -c\frac{\partial V}{\partial z}. \tag{5}$$

Considérons maintenant un parallélépipède rectangle ABDCGEFH (*fig.* 12) de côtés infiniment petits dx, dy, et dz parallèles aux axes de coordonnées. Pendant le

Fig. 12.



temps t la quantité d'électricité qui entre dans le parallélépipède en traversant la face ABDC est $ut\,dy\,dz$, et celle qui en sort en traversant la face opposée EFHG est $(u + \frac{\partial u}{\partial x}dx)\,t\,dy\,dz$; d'où, pour l'excès de ce qui entre sur ce qui sort par les faces perpendiculaires à OX, $-\frac{\partial u}{\partial x}t\,dx\,dy\,dz$. On aura de même pour l'excès de la quantité d'électricité qui entre sur celle qui sort pour les faces perpendiculaires aux deux autres axes $-\frac{\partial v}{\partial y}t\,dx\,dy\,dz$ et $-\frac{\partial w}{\partial z}t\,dx\,dy\,dz$. L'excès de la quantité d'électricité qui entre dans le parallélépipède sur celle qui en sort pendant le temps t est donc

$$-\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)t\,dx\,dy\,dz.$$

Mais cet excès est nul d'après ce que nous avons rappelé plus haut; d'où

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \tag{6}$$

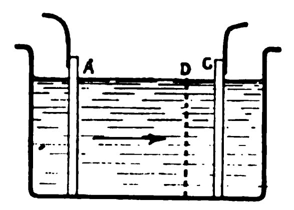
ou en vertu de (5)

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0, \tag{7}$$

valent à celui des anions au point de vue électrique; autrement dit encore, dans chaque volume les ions se trouvent dans les mêmes proportions que les atomes correspondants dans le composé électrolytique.

Considérons, comme ci-dessus, une auge électrolytique ayant partout la même section s perpendiculaire à la direction du courant, les électrodes planes ayant cette même surface s, et contenant un électrolyte monovalent. Menons un plan D parallèle à la cathode C (*fig.* 13) dans le voisinage de celle-ci. Désignons à un certain

Fig. 13.



moment par a le nombre de cations, et par conséquent aussi le nombre d'anions, contenus entre D et C. Pendant un temps t, soit d le nombre d'anions ou le nombre de cations qui traversent D par diffusion (autant d'anions que de cations dans le même sens), augmenté du nombre d'anions ou du nombre de cations provenant pendant le temps t de la dissociation des molécules contenues dans le volume AD; soit, en outre, c le nombre de cations qui se déposent sur la cathode le nombre de cations qui traversent D sous l'action du champ élec-

---

ce qui porté dans la relation de Poisson donne $\rho = 0$. Ainsi la densité électrique cubique est nulle dans tout conducteur homogène parcouru par un courant électrique en régime permanent.

La démonstration précédente se simplifie beaucoup dans le cas particulier où le conducteur homogène est cylindrique, le courant étant parallèle aux génératrices du cylindre; les surfaces équipotentielles, normales aux lignes de force, et par conséquent aux lignes de courant, sont alors des plans. Prenons pour plan des YZ un plan parallèle à ceux-ci et pour axe des X une droite parallèle aux lignes de courant. V ne dépendant alors que de x, l'on a $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$. En outre, la loi d'Ohm donne $V = V_0 + ax$, en désignant par V_0 et a deux constantes; d'où $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0$. Les trois dérivées secondes du potentiel étant nulles, il en est de même de la densité électrique cubique ρ d'après la relation de Poisson.

trique est, avec les notations précédentes (n° 2), $N_1 s \varphi k_1 t$, et celui des anions qui traversent D en sens inverse $N_1 s \varphi k_2 t$. Comme on doit avoir toujours autant d'anions que de cations, il vient

$$(1) \quad a + d + N_1 s \varphi k_1 t - c = a + d - N_1 s \varphi k_2 t, \quad \text{d'où} \quad c = N_1 s \varphi (k_1 + k_2) t.$$

Mais, d'après la relation (3) du n° 2, où nous devons faire $n = 1$, puisqu'il s'agit ici d'un électrolyte monovalent, on a $N_1 s \varphi (k_1 + k_2) = \frac{i}{e}$, d'où

$$(2) \qquad ce = it = m.$$

Prenons le temps t tel qu'il se soit décomposé juste une molécule-gramme de l'électrolyte monovalent : il se sera déposé K cations sur la cathode ($c = K$), et la quantité m d'électricité qui aura circulé dans le circuit sera $m = 9618$ U. Em. C. G. S. (Chap. I, n° 8). On a donc d'après (2),

$$Ke = 9618.$$

5. **Relation entre les mobilités et la conductibilité moléculaire.** — Reprenons la relation (3) du n° 3, et remplaçons-y Ke par sa valeur il vient

$$(1) \qquad \frac{\mu}{\alpha} = 9618\, n (k_1 + k_2),$$

et pour la conductibilité moléculaire limite dans les dissolutions infiniment diluées, pour lesquelles $\alpha = 1$,

$$(2) \qquad \mu_\infty = 9618\, n (k_1 + k_2) \quad \text{ou} \quad \frac{\mu_\infty}{n} = 9618 (k_1 + k_2).$$

Cette relation peut s'écrire

$$(3) \qquad \frac{\mu_\infty}{n} = 9618 k_1 + 9618 k_2.$$

On voit que le quotient de la conductibilité moléculaire limite par la valence est la somme de deux termes, dont l'un ne dépend que de la nature du cation et l'autre que de la nature de l'anion. Cette loi, que M. Kohlrausch a déduite de ses expériences, est très bien vérifiée par les expériences de M. Bouty. Elle s'applique parfois même assez bien dans le cas où la dilution n'est pas assez avancée pour que la dissociation puisse être considérée comme complète. Il suffit, en effet,

d'après la relation (1) que le degré de dissociation α soit le même dans les dissolutions de tous les sels qu'on considère pour qu'elle puisse s'appliquer.

D'après les travaux de M. Bouty, les électrolytes normaux ont leur conductibilité moléculaire limite donnée par (Chap. I, n° 11)

$$\mu_\infty = 8,109.10^{-8} n(1 + 0,0333 t). \qquad (4)$$

Pour représenter aussi la conductibilité moléculaire limite des électrolytes anormaux, nous affecterons le second membre de cette relation d'un coefficient β, différent de l'unité pour les électrolytes anormaux, mais égal à 1 pour les électrolytes normaux, et nous écrirons

$$\mu_\infty = \beta.8,109.10^{-8} n(1 + 0,0333 t). \qquad (5)$$

En égalant la valeur de $\frac{\mu_\infty}{n}$ donnée par cette relation à celle donnée par la relation (2), il vient

$$9618(k_1 + k_2) = \beta.8,109.10^{-8}(1 + 0,0333 t),$$

d'où

$$k_2 + k_1 = \beta \frac{8,109.10^{-8}}{9618}(1 + 0,0333 t) = \beta.8,431.10^{-12}(1 + 0,0333 t). \qquad (6)$$

On voit que, pour les électrolytes normaux ($\beta = 1$) et pour les électrolytes anormaux qui présentent une valeur de β indépendante de la température, la somme des deux mobilités varie avec la température suivant le binome $1 + 0,0333 t$, qui, comme nous l'avons déjà vu, est le même que celui qui entre dans la relation avec la température du coefficient de frottement intérieur de l'eau $\left(\eta = \frac{\eta_0}{1 + 0,0333 t}\right)$. Il doit en être ainsi dans le cas de tout électrolyte *simple,* c'est-à-dire qui n'est pas un mélange de divers électrolytes. Un ion se mouvant, en effet, dans un milieu très résistant, qui est l'eau, puisque les dissolutions sont très diluées, la vitesse $k\varphi$ d'un ion est proportionnelle à la force qui agit sur lui $ne\varphi$ (n étant sa valence et e la charge d'un ion monovalent) et inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur η de l'eau ; on a donc, en désignant par h un coefficient de proportionnalité,

$$k\varphi = h\frac{ne\varphi}{\eta}, \qquad \text{d'où} \qquad k = \frac{hne}{\eta_0}(1 + 0,0333 t). \qquad (7)$$

Comme $\frac{hne}{\eta_0}$ est une quantité indépendante de la température, on voit que la mobilité des ions d'un électrolyte simple doit varier avec la température comme le binome $1 - 0.0333t$, et qu'il en est, par conséquent, de même de la somme $k_1 - k_2$ des mobilités des deux ions d'un électrolyte simple. Si donc, pour un électrolyte anormal, on trouve que β est une fonction de la température, il faut en conclure que celui-ci n'est pas un électrolyte simple, mais bien un mélange d'électrolytes de valences différentes dont la proportion varie avec la température. Dans ce cas la relation (6), établie dans l'hypothèse d'un électrolyte simple, n'est pas applicable.

6. **Relation entre les mobilités et les nombres de transport.** — Considérons, comme nous l'avons déjà fait pour définir les nombres de transport (Chap. I, n° 12), une auge électrolytique divisée par une cloison poreuse en deux compartiments. Supposons au début de l'électrolyse la concentration égale dans les deux compartiments. Appelons N_1 le nombre de molécules dissociées en ions par unité de volume, j_1 et j_2 les nombres de cations et d'anions auxquels la dissociation d'une molécule donne naissance, de façon que le nombre des cations par unité de volume est $N_1 j_1$, et celui des anions $N_1 j_2$. En désignant par s l'aire de la section de l'électrolyte par un plan perpendiculaire à la direction du courant et mené dans la cloison poreuse, par u et v les vitesses en sens inverse des cations et des anions en cet endroit, au bout du temps t le nombre des anions aura diminué de $N_1 j_2 vst$ dans le compartiment cathodique, par suite du passage de ce nombre d'anions du compartiment cathodique au compartiment anodique. Comme, à chaque instant, il y a dans chaque compartiment des cations et des anions dans les proportions qui constituent les molécules neutres, $N_1 j_1 vst$ sera le nombre de cations qui pendant le temps t aura disparu du compartiment cathodique; par conséquent, $N_1 vst$ sera le nombre C de molécules que l'analyse indiquera comme ayant disparu du compartiment cathodique, si toutefois les molécules de l'électrolyte ne se reforment pas à la cathode, comme cela a lieu si celui-ci est un hydrate alcalin; dans ce cas, nous supposerons que C a été corrigé de la quantité de molécules reformées pour qu'il soit toujours égal à $N_1 vst$. Un raisonnement tout semblable montre que le nombre des molécules A disparues pendant le temps t

du compartiment anodique est égal à $N_1\,ust$, pourvu que A soit corrigé de la quantité d'électrolyte qui peut se reformer à l'anode, dans certains cas (électrolyse de beaucoup d'acides). On a alors

$$(1)\qquad \frac{C}{A} = \frac{N_1 vst}{N_1 ust} = \frac{v}{u} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Si l'électrolyse a été poursuivie jusqu'à ce qu'une molécule-gramme ait été décomposée dans toute l'auge électrolytique, en appelant c et a les fractions de la molécule-gramme disparues dans le compartiment cathodique et dans le compartiment anodique, on a

$$(2)\qquad \frac{c}{a} = \frac{C}{A} = \frac{k_2}{k_1} \qquad \text{et} \qquad c + a = 1.$$

Les nombres de transport c et a sont dans le rapport des mobilités k_2 et k_1 des anions et des cations de la molécule électrolysée.

Par conséquent, si les mobilités sont égales pour l'anion et le cation, l'électrolyse est normale; si les mobilités sont inégales, l'électrolyse est anormale.

7. Valeur de la mobilité des ions. — Comme nous l'avons déjà vu, il est parfois difficile de connaître quelle est la véritable molécule électrolysée. Pourtant, dans le cas de beaucoup de sels neutres non hydratés, en admettant que la molécule électrolysée est bien celle qu'admettent les chimistes, on trouve que les nombres de transport c et a sont égaux entre eux et, par conséquent, à 0,5, ainsi que nous l'avons vu (Chap. I, n° 12), c'est-à-dire que l'électrolyse est normale. Il n'est pas douteux, dans ce cas, que la molécule réellement électrolysée est bien celle qui a été admise pour évaluer c et a. Il en résulte, d'après la relation (2) du paragraphe précédent,

$$(1)\qquad k_1 = k_2.$$

Ainsi la mobilité de l'anion est la même que celle du cation dans tous ces sels à électrolyse normale. La relation (6) du n° 5, dans laquelle il faut faire $\beta = 1$, puisque, d'après M. Bouty, tous ces sels sont aussi normaux au point de vue de la conductibilité, donne, en y faisant $k_1 = k_2$, pour la valeur commune de la mobilité de l'anion et du cation :

$$(2)\qquad k = 4{,}215.10^{-12}(1 + 0{,}0333\,t) \qquad \text{U.Ém. C.G.S.}$$

On voit qu'elle est indépendante de la nature de l'anion ou du cation. D'après les travaux de M. Bouty, les cations K, AzH^4, Zn, Cu, Pb, et probablement beaucoup d'autres, d'une part, et les anions Cl, SO^4, AzO^3, CO^3, et probablement aussi beaucoup d'autres, ont leur mobilité parfaitement représentée par la relation (2). Nous les appellerons des ions *normaux*.

Considérons maintenant le cas où les sels neutres d'un même métal, dont les anions sont normaux (chlorures, sulfates, azotates, carbonates), présentent une conductibilité moléculaire limite différant dans un rapport constant β de la conductibilité moléculaire limite des sels neutres des métaux précédents de même valence; c'est le cas, d'après les travaux de M. Bouty, pour le sodium, dont le chlorure, le sulfate, l'azotate, le carbonate ont une conductibilité moléculaire limite qui n'est que les $\frac{9}{10}$ de celle des sels neutres normaux de même valence ($\beta = 0,9$); il est probable dans ce cas que, pour tous ces sels, ce n'est pas une de ces causes indiquées plus haut (Chap. I, n° 13) qui intervient, mais que l'électrolyse est bien réellement anormale. La relation (6) du n° 5,

$$(3) \qquad k_1 + k_2 = \beta . 8,431 . 10^{-12}(1 + 0,0333 t),$$

est alors applicable. Connaissant la valeur de la mobilité k_2 de l'anion, donnée par la relation (2), on en déduit pour la valeur de la mobilité k du cation

$$(4) \qquad k = (2\beta - 1) . 4,215 . 10^{-12}(1 + 0,0333 t) \qquad \text{U. Ém. C. G. S.}$$

Cette relation donne pour la mobilité à 0° du cation sodium, pour lequel $\beta = 0,9$, le nombre $3,37 . 10^{-12}$. La relation (4) fournit aussi la mobilité d'un anion, si tous les sels neutres où il est associé à un des cations normaux présentent une conductibilité moléculaire limite égale à la même fraction β de celle des sels à électrolyse normale de même valence (1).

(1) Au lieu de déduire les mobilités principalement de la conductibilité moléculaire limite, on a trop souvent pris pour rapport des mobilités de l'anion et du cation le rapport des nombres de transport. Or la mesure des nombres de transport présente non seulement l'incertitude de la véritable molécule électrolysée, commune à la mesure des conductibilités moléculaires, mais, en outre, des difficultés provenant de la longueur de l'électrolyse; il en résulte des causes d'erreur, telles que la diffusion, qui fait passer d'un compartiment à l'autre une portion de l'électrolyte et modifie

Il est difficile d'évaluer la mobilité des anions des sels à acides faibles ou à acides organiques. Même en dissolution très étendue, ces sels ne paraissent pas encore complètement dissociés; à concentration moléculaire égale, étant moins dissociés que les sels à acides forts, leur conductibilité moléculaire est notablement plus faible.

L'ion hydrogène et l'ion oxhydrile n'entrent pas dans la constitution des sels neutres; le premier entre dans la constitution des acides,

---

les appauvrissements, telles aussi que la présence de produits dus aux réactions secondaires, qui dénaturent l'électrolyte. Ces causes d'erreur n'existent pas dans la mesure des conductibilités. Aussi les valeurs de k_1 et de k_2, qu'on peut déduire de la relation (6) du n° 5, doivent-elles être bien plus exactes que celles qu'on peut déduire de la relation (2) du n° 6.

Ce qui montre bien le peu de confiance qu'on doit avoir le plus souvent dans la détermination du rapport $\frac{k_2}{k_1}$ par le rapport des nombres de transport $\frac{c}{a}$, c'est que suivant la concentration l'expérience fournit pour ce dernier rapport des valeurs souvent très différentes. Or, comme nous l'avons vu, ni k_1 ni k_2 ne doivent dépendre de la concentration, dès que celle-ci n'est plus très grande. Il est bien évident alors que les valeurs trouvées pour c et a sont entachées de causes d'erreur, en particulier, qu'on s'est mépris sur la nature de l'électrolyte, formé, par exemple, de diverses molécules hydratées dont la proportion varie avec la concentration.

M. Bredig a dressé une Table des mobilités des divers ions. Pour construire cette Table, cet auteur a suivi exactement la marche que nous venons d'indiquer dans le texte, sauf quant au choix du sel pris pour point de départ et quant au choix des données expérimentales pour les conductibilités moléculaires limites. Au lieu de prendre pour point de départ, ainsi qu'il a été fait ci-dessus, un corps à électrolyse normale au point de vue des nombres de transport, il a choisi l'azotate d'argent dont l'électrolyse paraît un peu anormale, et il a pris pour l'appauvrissement cathodique c le nombre 0,524. Or ce nombre est en contradiction avec celui qui résulte des mesures plus précises de conductibilité moléculaire limite faites par M. Bouty soit sur l'azotate d'argent, soit sur le sulfate d'argent; ces électrolytes sont normaux. Or, comme les anions AzO^3 ou SO^4 sont aussi normaux, il en résulte que la mobilité du cation Ag est normale; par conséquent, on doit avoir pour l'azotate d'argent

$$c = a = 0,500.$$

L'erreur commise ainsi au point de départ a sa répercussion sur tous les nombres du Tableau. En outre, M. Bredig a employé pour les conductibilités moléculaires limites probablement les nombres fournis par les recherches de Kohlrausch. Or, au moins dans sa première série de mesures, les dilutions avaient été poussées beaucoup moins loin que dans les expériences de M. Bouty, de façon qu'il est indiqué comme conductibilité moléculaire limite des nombres inférieurs aux nombres exacts, comme il résulte même des travaux ultérieurs de M. Kohlrausch, puisqu'en diluant davantage ses liqueurs il a trouvé que la conductibilité moléculaire augmentait encore.

C'est pourtant ce Tableau des mobilités de M. Bredig ou des Tableaux faits avec le même point de départ qui sont indiqués dans presque tous les Ouvrages sur les ions; on voit que la plupart des nombres en doivent être notablement erronés.

le second dans celle des bases hydratées. La mobilité de ces ions est difficile à obtenir. Comme nous l'avons vu (Chapitre I, n° 11), M. Bouty a étudié avec beaucoup de soin la conductibilité de l'acide sulfurique étendu. Or, le coefficient de variation de cette conductibilité moléculaire avec la température (0,02108) est plus faible que celui qui correspond aux sels neutres (0,0333); il en résulte que le rapport β, qui pour tous les sels neutres est indépendant à la température, même quand β diffère de l'unité, est ici variable avec la température, ce qui indique, comme nous l'avons vu, que l'électrolyte n'est pas simple, et rend inapplicable la relation (4). Les autres acides fortement dissociés présentent des particularités analogues. Pourtant, du fait que tous les acides ont une conductibilité moléculaire limite (apparente ou réelle) beaucoup plus élevée que celle des sels neutres, on en a conclu que l'ion hydrogène avait une mobilité notablement plus grande que celle des ions normaux.

Quant à l'ion oxhydrile, on a admis que sa mobilité était intermédiaire entre celle des ions normaux et celle de l'hydrogène, parce que la conductibilité moléculaire limite des hydrates basiques qui ont d'abord été étudiés (potasse, soude, chaux, baryte) est intermédiaire entre celle des sels normaux et celle des acides. Mais, d'une part, pour ces hydrates basiques, le coefficient β est fonction de la température; ce ne sont donc pas des électrolytes simples, et la relation (4) ne leur est pas applicable; d'autre part, M. Bouty a trouvé que l'hydrate de thallium est un électrolyte normal (β=1)[1], et comme l'ion thallium est normal, puisque son sulfate est normal, il en résulte que l'ion oxhydrile est aussi normal; cet ion a donc pour mobilité celle des ions normaux donnée par la relation (2).

La vitesse de déplacement des ions est extrêmement petite; on voit, en effet, qu'un champ correspondant à un volt par centimètre

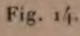
(1) M. Bouty insiste dans son Mémoire sur la pureté de l'hydrate de thallium employé, et donne comme tout à fait certain que la conductibilité moléculaire de cet hydrate est la même que celle des sels normaux.

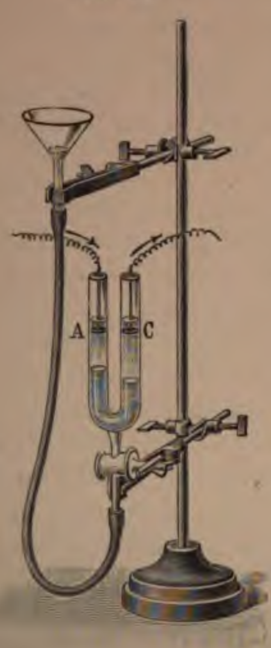
Il considère les hydrates de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de lithium, qui sont anormaux, comme des mélanges de divers hydrates. C'est la conclusion que nous avons tirée ci-dessus du fait que le coefficient de température de la variation de la conductibilité moléculaire limite de ces corps n'est pas le même que celui des sels normaux (β fonction de la température).

) donne d'après la relation (2) un déplacement égal à
7 ou 7,7 microns par seconde pour une température
soit $2^{cm},77$ à l'heure.

ıltat de ce calcul *a priori* a été confirmé par des expériences
On peut suivre le déplacement des ions colorés, tels que
permanganates, des chromates et des sels de cuivre.
lge et Whetham se sont particulièrement occupés de ces

ıne expérience qui permet facilement de montrer dans un
ritesse de déplacement des ions et de la mesurer. Un tube
. 14) renferme à sa partie inférieure une solution de per-


Fig. 14.



e de potassium (MnO^4K) additionnée d'un peu d'urée pour
r sa densité; au-dessus, dans chaque branche, se trouvent
nes, de même hauteur au début, de solution d'azotate de
(AzO^3K), dans [illegible] t les électrodes A
r que les deu[illegible]t pas, on introduit

celle de permanganate par le fond du tube en U, au moyen d'un tube recourbé à entonnoir; celui-ci possède une partie capillaire qui ralentit l'arrivée du liquide quand on ouvre le robinet. Les solutions doivent être très étendues, de façon qu'on puisse avoir une grande différence de potentiel entre les électrodes, par conséquent, un champ intense, sans grand échauffement de l'électrolyte. En outre, il est bon de donner aux deux solutions la même conductibilité, si l'on veut faire le calcul de l'intensité du champ électrique simplement. L'expérience étant ainsi disposée, en faisant passer le courant, on voit la surface de séparation entre la partie violette et la partie incolore monter lentement dans la branche anodique A, et descendre dans la branche cathodique C. Cela tient à ce que les ions colorés MnO^4, se déplaçant en sens inverse du courant ainsi que les ions incolores AzO^3, prennent la place de ceux-ci dans la partie inférieure de la branche A. En mesurant le déplacement de la surface de séparation pendant un temps connu, on a ainsi une mesure directe de la vitesse imprimée aux ions permanganiques par le champ électrique.

8. Calcul de M. Pellat pour trouver la valeur absolue de la charge d'un ion monovalent. — Diamètre d'un atome. — On peut trouver l'ordre de grandeur de la valeur absolue de la charge d'un ion monovalent par le raisonnement suivant conduisant à des relations qui ne nécessitent que la connaissance de grandeurs déjà déterminées.

Admettons qu'un ion monovalent a la forme d'une sphère (nous montrerons plus loin, Chapitre VII, n° 23, qu'il en est bien ainsi d'après la théorie actuelle de la constitution de l'atome). Sous l'influence de la force électrique qui agit sur lui pendant l'électrolyse, celui-ci se déplace dans un milieu résistant, qui peut être considéré pour les frottements comme identique à de l'eau pure dès que la solution n'est pas très concentrée ainsi que nous l'avons déjà vu (n° 2). Or, Stokes a établi que la vitesse v que prend une sphère de rayon r qui se déplace dans un milieu dont le coefficient de frottement intérieur est η, sous l'influence d'une force f, est donnée par : $v = \frac{f}{6\pi\eta r}$. Appliquons cette relation à un ion monovalent; si e est la valeur absolue de sa charge et φ l'intensité du champ électrique, on a $f = e\varphi$; d'autre part, en désignant par k la mobilité de

l'ion, on a $v = k\varphi$. En substituant dans la relation de Stokes il vient :

$$(1) \qquad k\varphi = \frac{e\varphi}{6\pi\eta r}, \qquad \text{d'où} \qquad r = \frac{e}{6\pi\eta k}.$$

D'après Poiseuille, on a

$$\eta = \frac{0,01782}{1 + \alpha t},$$

t représentant la température. D'ailleurs, pour un ion normal, nous savons (n° 7) qu'on a

$$k = 4,215.10^{-12}(1 + \alpha t),$$

avec le même coefficient α de température que dans la relation de Poiseuille, comme nous l'avons vu ; le produit ηk est donc indépendant de la température ; en portant sa valeur dans (1), et effectuant les calculs numériques, il vient

$$(2) \qquad r = 7,063.10^{11} e.$$

Admettons maintenant que dans un corps solide les molécules se touchent presque, ce qui se justifie par le peu de compressibilité de ces corps et leur faible changement de densité avec la température. Considérons une masse d'une de ces substances égale à sa masse moléculaire M, de volume $\frac{M}{D}$ par conséquent, en appelant D la densité de ce solide. Imaginons cette masse divisée en cubes égaux, de côtés $2R$, contenant chacun une seule molécule ; R sera alors voisin du rayon de la molécule supposée sphérique, mais un peu plus grand, et le volume de la masse est $8R^3K$, en désignant par K le nombre de molécules contenues par une molécule-gramme. En égalant ces deux expressions du volume de la masse, on a

$$(3) \qquad 8R^3K = \frac{M}{D}, \qquad \text{d'où} \qquad R^3 = \frac{M}{8KD} = \frac{Me}{8KeD} = \frac{Me}{8aD},$$

en désignant par a la valeur connue du produit Ke (n° 4) : $a = 9618$. De (2) et de (3) on tire, en remplaçant a par sa valeur,

$$(4) \qquad \frac{r^3}{R^3} = \overline{7,063}^3.10^{33}.8.9618\,\frac{e^2 D}{M}, \qquad \text{d'où} \qquad e^2 = 3,689.10^{-41}\frac{M}{D}\frac{r^3}{R^3}.$$

Appliquons cette relation au mercure, parce que c'est un des rares

corps dont la vapeur est monoatomique, c'est-à-dire dont la molécule ne contient qu'un atome.

En faisant $r = R$ dans la relation (4), nous obtiendrons pour e une valeur un peu trop grande mais voisine de la valeur réelle, puisque r est inférieur à R mais en diffère peu. Remplaçons les grandeurs par leurs valeurs; on a $M = 100$ (masse atomique du mercure monovalent) et $D = 14,4$ (mercure solide): cette relation nous fournit alors pour la valeur de la charge absolue d'un ion monovalent le nombre

$$1,6.10^{-20} \text{ U. Ém. C.G.S.}$$

Nous verrons plus loin (Chapitre VII, n° 8 et n° 9) une méthode plus détournée pour trouver la même grandeur, faisant intervenir les propriétés des ions gazeux; elle donne un nombre $1,1.10^{-20}$ tout à fait concordant comme ordre de grandeur avec celui que nous venons de trouver, mais un peu petit comme cela doit être, puisque r est inférieur à R; nous admettrons pour cette valeur le nombre rond

$$(5) \qquad e = 10^{-20} \text{ U. Ém. C. G. S.}$$

Quant à la valeur du rayon de l'ion normal monovalent ou de l'atome monovalent correspondant, elle est donnée par la relation (2) en y portant la valeur de e adoptée; on obtient ainsi

$$(6) \qquad r = 7.10^{-9} \text{ centimètre.}$$

La connaissance de la valeur de la charge e d'un ion monovalent et celle du produit Ke fait connaître la valeur du nombre K de molécules qui se trouvent dans 1 molécule-gramme; on trouve ainsi

$$(6)' \qquad K = \frac{Ke}{e} = \frac{9618}{10^{-20}} = 9,6.10^{23} \qquad (\text{environ } 10^{24}).$$

La relation (3) fournit pour le rayon R d'une molécule supposée sphérique (en arrondissant le facteur numérique)

$$(7) \qquad R^3 = 10^{-25}\frac{M}{D} \qquad (\text{M masse moléculaire, D densité à l'état solide ou liquide}).$$

Les rayons des molécules sont dans l'ordre de 10^{-8} centimètre [1].

---

[1] En combinant le nombre obtenu pour K, et par conséquent pour N_1 [rel. (10)], avec le coefficient de frottement intérieur pour les divers gaz, on peut obtenir le

En appelant M la masse moléculaire d'un corps, 1^{mol} de celui-ci a donc une masse μ donnée par

$$\mu = M.10^{-24} \text{ gramme.} \tag{8}$$

Sous la pression de 76^{cm} de mercure et à $0°$ une masse d'hydro-

---

diamètre des molécules de ces gaz supposées sphériques. Les relations suivantes ne sont applicables qu'aux gaz parfaits. Les unités employées sont les unités C.G.S.

D'après Clausius, le libre parcours moyen λ d'une molécule d'un gaz est donné par la relation

$$\lambda = \frac{3}{4\pi s^2 N_1}, \tag{1}$$

où s représente le diamètre d'une molécule et N_1 le nombre de molécules contenues dans 1^{cm^3} du gaz.

D'autre part, en désignant par η le coefficient de frottement intérieur du gaz, la théorie cinétique fournit la relation

$$\lambda = \frac{3\eta}{N_1 \mu u} = \frac{3\eta}{du}, \tag{2}$$

où μ représente, comme ci-dessus, la masse d'une molécule, et, par conséquent, $N_1 \mu$ la masse d de 1^{cm^3} du gaz, et u la vitesse moyenne d'agitation des molécules. Or, cette dernière grandeur est fournie de la manière suivante :

La théorie cinétique établit, entre le volume v d'une masse gazeuse, sa pression p, le nombre N de ses molécules, la relation

$$pv = \frac{1}{3} N \mu u^2 = \frac{1}{3} P u^2, \tag{3}$$

en appelant P la masse $N\mu$ du gaz. D'ailleurs, la masse P du gaz est fournie par la relation bien connue

$$P = 3,4823.10^{-1} \frac{pv\delta}{T}, \tag{4}$$

où δ représente la densité du gaz par rapport à l'air et T sa température absolue. On déduit de (3) et de (4)

$$u^2 = \frac{3}{3,4823.10^{-1}} \frac{T}{\delta} = 8,6148.10^6 \frac{T}{\delta} \quad \text{ou} \quad u = 2935\sqrt{\frac{T}{\delta}}. \tag{5}$$

Pour un même gaz u ne dépend que de la température absolue T. En remplaçant u par sa valeur dans (2), et la masse du centimètre cube du gaz d par son expression déduite de (4)

$$d = 3,4823.10^{-1} \frac{p\delta}{T}, \tag{6}$$

il vient

$$\lambda = \frac{3}{3.4823.10^{-1}.2935} \frac{\eta}{p}\sqrt{\frac{T}{\delta}} = 2935 \frac{\eta}{p}\sqrt{\frac{T}{\delta}}. \tag{7}$$

Dans le cas de la pression équilibrée par 76^{cm} de mercure ($p = 76.13,596.981$) et

gène égale à 2^g occupe un volume v donné par

$$(9) \qquad v = \frac{2}{0{,}001\,293 . 0{,}064\,98} = 22\,262^{\text{cm}^3},$$

le nombre de molécules contenues dans 1^{cm^3} d'hydrogène, ou d'u
gaz parfait quelconque, dans les conditions normales (76^{cm} et $0°$) et

---

de la température de $0°$ ($T = 273$), on a

$$(8) \qquad \lambda_0 = \frac{2935\sqrt{273}}{76.13.596.981}\,\frac{\eta_0}{\sqrt{\delta}} = 0{,}047\,84\,\frac{\eta_0}{\sqrt{\delta}}.$$

Nous donnons ci-dessous un Tableau indiquant pour quelques gaz les valeurs d
coefficient de frottement intérieur pour la température de $0°$ (ce coefficient ne dépen
pas de la pression) d'après les déterminations de O.-E. Meyer, les densités des ga
employés, et les valeurs de λ_0 calculées d'après ces données par la relation (8) :

Gaz.	Coefficient de frottement intérieur à $0°$ (η_0).	Densité par rapport à l'air (δ).	Libre chemin moyen à $0°$ et à 76^{cm} (λ_0).
			cm
Oxygène..................	0,000 223	1,1052	0,000 010 1
Azote.....................	0,000 196	0,9670	0,000 009 5
Oxyde de carbone.........	0,000 194	0,9670	0,000 009 4
Anhydride carbonique.....	0,000 168	1,5288	0,000 006 5
Hydrogène................	0,000 098	0,06948	0,000 017 8

En portant ces valeurs de λ_0 dans la relation (1) et en y remplaçant N_1 par s
valeur $4{,}6.10^{19}$, il vient

$$(9) \qquad s = \sqrt{\frac{3}{4\pi 4{,}6.10^{19}}}\,\frac{1}{\sqrt{\lambda_0}} = \frac{7{,}2.10^{-11}}{\sqrt{\lambda_0}}.$$

C'est par cette relation qu'ont été calculées les valeurs du Tableau ci-dessous :

Gaz.	Diamètre de la molécule (s).	Rapport du diamètre au diamètre pour l'hydrogène $\left(\frac{s}{s_H}\right)$.
	cm	
Oxygène..................	$2{,}3.10^{-8}$	1,32
Azote.....................	2,3	1,37
Oxyde de carbone.........	2,3	1,38
Anhydride carbonique.....	2,8	1,66
Hydrogène................	1,7	1,00

On trouve ainsi des nombres du même ordre de grandeur que ceux donnés par
relation (7) pour les solides ou les liquides.

Ainsi le diamètre des molécules est inférieur au millième des longueurs d'ond
lumineuses.

onc

$$N_1 = \frac{10^{24}}{2,2.10^4} = 4,6.10^{19}. \quad \text{o)}$$

Ces nombres sont voisins de ceux que fournit la théorie cinétique es gaz, et même compris entre les diverses évaluations déduites de ette théorie ; mais ils sont obtenus par des considérations plus préises que celles qui ont permis de calculer ces derniers, et doivent eur être préférés.

9. Théorie de M. Nernst sur la diffusion des électrolytes et sur la ifférence de potentiel au contact de deux dissolutions inégalement oncentrées. — On doit à M. Nernst une expression du coefficient de iffusion d'un électrolyte complètement dissocié en ses ions ; la même alyse lui fournit la différence de potentiel au contact de deux dissoutions inégalement concentrées d'un même électrolyte. Voici, en substance, le raisonnement de M. Nernst.

Considérons un vase cylindrique vertical contenant une dissolution électrolytique plus étendue en haut qu'en bas, la concentration étant la même sur une même tranche horizontale. Désignons par N_1 le nombre de cations par unité de volume sur une tranche horizontale située à une distance x du fond du vase ; N_1, dépendant de la concentration, est une fonction de x.

Prenons pour évaluer les forces comme sens positif celui de bas en haut.

Soit une tranche horizontale de section s et de hauteur dx ; elle renferme un nombre de cations égal à $N_1 s\,dx$. En appelant u la vitesse verticale d'un cation, celui-ci est soumis de la part du liquide à une force de frottement en sens inverse de la vitesse, qu'on peut représenter par $-ru$; la somme des forces de frottement agissant sur l'ensemble des cations contenus dans la tranche considérée est donc $-ruN_1 s\,dx$.

D'autre part, supposons que par une cause quelconque le potentiel électrique soit différent aux divers points du vase, les surfaces équipotentielles étant des plans horizontaux, de façon que le potentiel V ne soit fonction que de x ; la valeur du champ électrique sera $-\frac{dV}{dx}$. En désignant par ε la valeur de la charge d'un cation celui-ci sera de la part du champ électrique soumis à une force $-\varepsilon\frac{dV}{dx}$. La somme

des forces électriques auxquelles sont soumis tous les cations de la tranche considérée a pour expression $-\varepsilon \frac{dV}{dx} N_1 s\, dx$. Or, en appelant n la valence de l'électrolyte, j_1 le nombre de cations auxquels donne naissance la dissociation d'une molécule de cet électrolyte (j_1 est égal à 1 ou 2 le plus souvent), et enfin en désignant par e la valeur absolue de la charge portée par un ion monovalent, on a $j_1 \varepsilon = ne$, d'où $\varepsilon = \frac{ne}{j_1}$. En remplaçant ε par cette valeur, l'expression de la force électrique agissant sur les cations contenus dans la tranche considérée devient $-\frac{ne}{j_1}\frac{dV}{dx} N_1 s\, dx$.

Enfin, les cations contenus dans la tranche considérée, d'après la théorie de Van't Hoff et d'Arrhénius, sont soumis à des forces de pression osmotique dont la somme est égale à la différence entre les forces de pression osmotique produite sur les deux faces de la tranche par les cations extérieurs à celle-ci [1]; en appelant ϖ la pression osmotique de ces cations, qui est une fonction de x, cette différence est égale à

$$s\varpi - s\left(\varpi + \frac{d\varpi}{dx} dx\right) = -s \frac{d\varpi}{dx} dx.$$

Comme la vitesse u ne varie pas avec le temps, écrivons que toutes ces forces ont une résultante nulle; en supprimant le facteur commun $-s\, dx$, on a

$$ruN_1 + \frac{ne}{j_1}\frac{dV}{dx} N_1 + \frac{d\varpi}{dx} = 0. \tag{1}$$

D'ailleurs, d'après la théorie Van't Hoff-Arrhénius, la pression osmotique des cations s'exprime, au moins approximativement, par la même relation que la pression d'un gaz parfait; c'est-à-dire qu'en désignant par G la constante $8{,}265 . 10^7$, par T la température absolue et par K le nombre de molécules contenues dans 1 molécule-gramme.

[1] Dans la théorie de Van't Hoff, complétée par Arrhénius, un mélange de molécules et d'ions se comporte comme un mélange de gaz différents. On considère une pression osmotique propre à chaque espèce de molécules ou d'ions, et c'est la somme de ces pressions qui constitue la pression osmotique totale du mélange. De même que c'est la pression propre à chacun des gaz d'un mélange qui règle le phénomène de diffusion de ce gaz au milieu des autres quand sa pression n'est pas uniforme, de même en est-il ainsi, dans cette théorie, de la pression osmotique propre à un ion ou à une molécule dans le cas des dissolutions.

on a (*voir* n° 1, note de la page 36);

$$(2)\qquad \varpi = G\frac{N_1}{K}T, \qquad \text{d'où} \qquad N_1 = \frac{K}{G}\frac{\varpi}{T};$$

en substituant cette valeur de N_1 dans (1), on a

$$(3)\qquad ru + \frac{ne}{j_1}\frac{dV}{dx} + \frac{GT}{K\varpi}\frac{d\varpi}{dx} = 0.$$

Comme nous n'avons fait aucune hypothèse jusqu'ici sur la manière dont était obtenue la différence de potentiel, ni sur la différence des concentrations en haut et en bas, supposons d'abord que la concentration soit uniforme dans tout le vase $\left(\frac{d\varpi}{dx} = 0\right)$, et que la différence de potentiel soit due à un courant électrique parcourant l'électrolyte dans le sens vertical. La relation (3) donne, dans ce cas,

$$(4)\qquad u = \frac{ne}{rj_1}\left(-\frac{dV}{dx}\right).$$

Puisque $-\frac{dV}{dx}$ est l'intensité du champ, on voit qu'en appelant k_1 la mobilité des cations, on a, pour déterminer la valeur de la constante r,

$$(5)\qquad k_1 = \frac{ne}{rj_1} \qquad \text{d'où} \qquad r = \frac{ne}{j_1 k_1};$$

en substituant dans (3), et en posant $a = Ke = 9618$ (n° 4), il vient :

$$(6)\qquad u + k_1\frac{dV}{dx} + \frac{j_1 k_1}{na}\frac{GT}{\varpi}\frac{d\varpi}{dx} = 0.$$

Par le même raisonnement, on trouve pour la vitesse v des anions, en désignant par k_2 leur mobilité et par j_2 le nombre d'anions auquel donne naissance la dissociation d'une molécule,

$$(7)\qquad v - k_2\frac{dV}{dx} + \frac{j_2 k_2}{na}\frac{GT}{\varpi'}\frac{d\varpi'}{dx} = 0,$$

le signe — devant le terme en $\frac{dV}{dx}$ provenant de ce que les anions sont chargés négativement.

Appliquons les relations (6) et (7) au cas où il ne passe aucun courant venant de l'extérieur. L'analyse chimique apprenant que les deux ions se diffusent de façon que partout ils se trouvent dans la

proportion où ils existent dans la molécule, ce qui est nécessaire aussi d'après les lois de l'électricité, on a ici $u = v$; en outre, on a $\frac{\varpi}{\varpi'} = \frac{j_1}{j_2}$; d'où $\frac{d\varpi}{\varpi} = \frac{d\varpi'}{\varpi'}$; en introduisant ces valeurs dans la relation (7), elle devient

$$(8) \qquad u - k_2 \frac{dV}{dx} + \frac{j_2 k_2}{na} \frac{GT}{\varpi} \frac{d\varpi}{dx} = 0,$$

l'élimination de u entre (6) et (8) donne

$$(9) \qquad dV = \frac{j_2 k_2 - j_1 k_1}{k_2 + k_1} \frac{GT}{na} \frac{d\varpi}{\varpi}.$$

D'où par intégration

$$(10) \qquad V_2 - V_1 = \frac{j_2 k_2 - j_1 k_1}{k_2 + k_1} \frac{GT}{na} \log \frac{\varpi_2}{\varpi_1} \qquad \text{U. Ém. C. G. S.}$$

Si les deux dissolutions auxquelles se rapportent les indices 1 et 2 sont assez étendues pour qu'on puisse considérer la dissociation électrolytique comme complète, on a $\frac{\varpi_2}{\varpi_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$.

Pour déduire de cette analyse le coefficient de diffusion, il suffit d'éliminer $\frac{dV}{dx}$ entre les relations (6) et (8); il vient

$$(11) \qquad u = -\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{j_1 + j_2}{n} \frac{G}{a} T \frac{1}{\varpi} \frac{d\varpi}{dx}.$$

Remarquons que cette relation fournit la vitesse commune des cations et des anions, c'est-à-dire ce qu'on prendra pour la vitesse de diffusion de l'électrolyte, mais à la condition que celui-ci soit complètement dissocié en ions. Sans cela il faudrait tenir compte de la diffusion des molécules non dissociées, qui obéissent à une autre loi de diffusion, n'étant pas électrisées. La relation (11) n'étant applicable qu'au cas où le degré de dissociation des liqueurs est égal à l'unité, on a $\frac{d\varpi}{\varpi} = \frac{d\gamma}{\gamma}$, et, en remplaçant $\frac{G}{a}$ par sa valeur 8594, il vient

$$(12) \qquad u = -8594 \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{j_1 + j_2}{n} T \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dx}.$$

Le coefficient de diffusion D étant défini par $u = -D \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dx}$, on obtient

finalement

$$D = 8594 \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{j_1 + j_2}{n} T. \tag{13}$$

10. Comparaison de la théorie de M. Nernst avec l'expérience. — On doit à M. Scheffer la détermination du coefficient de diffusion de quelques électrolytes. Quoiqu'il soit peu probable que les dissolutions employées fussent assez diluées pour correspondre à une dissociation complète, il est intéressant de comparer le résultat de ces expériences avec ce que donne la relation de M. Nernst. Pour la température de 18°, les coefficients de diffusion des dissolutions de chlorhydrate d'ammoniaque et d'azotate de potassium, deux électrolytes normaux, ont été trouvés égaux respectivement à $1,54 . 10^{-5}$ et $1,50 . 10^{-5}$. Dans l'application de la relation (13) du paragraphe précédent à ce cas, on doit faire

$$k_1 = k_2 = 4,215 . 10^{-12}(1 + 0,0333 . 18), \quad T = 273 + 18, \quad j_1 = j_2 = 1, \quad n = 1;$$

on trouve ainsi par le calcul le nombre $1,69 . 10^{-5}$ pour le coefficient de diffusion de l'un et l'autre de ces deux sels. L'accord du résultat du calcul avec l'expérience est tout à fait remarquable; l'écart rentre certainement dans les limites des erreurs d'expérience. On trouve un accord du même ordre entre le nombre calculé d'après la détermination indiquée plus haut pour la mobilité de l'ion sodium et le nombre observé dans le cas du chlorure de sodium, le premier est $1,50 . 10^{-5}$, le second $1,28 . 10^{-5}$.

Il est plus difficile d'utiliser pour la comparaison les données fournies par les expériences de M. Scheffer sur le coefficient de diffusion de l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'hydrate de potasse et l'hydrate de soude, à cause de l'incertitude sur le degré de simplicité de l'électrolyte révélée par la variation avec la température du rapport β (n° 7). Admettons que la molécule électrolysée est bien celle admise par les chimistes, et faisons la même hypothèse au sujet de l'acide sulfurique, pour déduire de la conductibilité moléculaire limite de l'acide sulfurique à 18°, fournie par les expériences de M. Bouty (Chap. I, n° **11**, relat. 5), la mobilité de l'ion hydrogène. On trouve pour cette mobilité $k_1 = 1,60 . 10^{-11}$. Pour l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, il faut faire $j_1 = j_2 = 1$, $n = 1$, $T = 273 + 18$, dans la formule (13), et l'on trouve par le calcul le nombre $2,37 . 10^{-5}$ tandis

que les valeurs expérimentales sont un peu plus fortes $2,57 . 10^{-5}$ pour l'acide azotique, $2,66 . 10^{-5}$ pour l'acide chlorhydrique. Enfin, en admettant que l'ion oxhydrile a une mobilité normale, le calcul donne pour les coefficients de diffusion des hydrates de potassium et de sodium, respectivement les nombres $1,69 . 10^{-5}$ et $1,50 . 10^{-5}$, tandis que les nombres observés sont respectivement $2,14 . 10^{-5}$ et $1,62 . 10^{-5}$; l'accord est très satisfaisant pour l'hydrate de sodium, moins pour l'hydrate de potassium.

Il paraît inévitable, du reste, que la diffusion des molécules non dissociées ait joué un rôle dans les expériences de M. Scheffer, ce qui empêche que la relation de M. Nernst s'y applique exactement.

Quant à la relation (10) du paragraphe précédent, donnant la différence de potentiel entre deux parties inégalement concentrées d'un même électrolyte, l'absence presque complète de déterminations expérimentales de cette différence de potentiel empêche la vérification [1].

Nous ferons remarquer seulement, au sujet de cette relation, que toutes les fois que l'électrolyte donne un nombre de cations égal à celui des anions ($j_1 = j_2$), on trouve en facteur la différence $k_2 - k_1$ des mobilités des deux ions; pour tous les sels normaux cette différence est nulle, et même, pour les sels neutres anormaux, cette différence est si petite qu'il n'en résulte d'après la relation qu'une différence de potentiel de l'ordre du millième de volt, c'est-à-dire à la limite de ce qu'on peut observer. Cette formule ne donne une différence de po-

---

(1) M. Couette a déterminé par les méthodes électrocapillaires la différence de potentiel entre deux dissolutions d'acide sulfurique et deux dissolutions de sulfate de zinc; dans les deux cas la dissolution la plus concentrée avait une concentration demi-normale ($\gamma = 0,0005$) et la plus étendue une concentration demi-déci-normale ($\gamma = 0,00005$). En désignant par L_2 la liqueur la plus concentrée, et par L_1 la liqueur la moins concentrée, il a obtenu

$$\text{pour } SO^4H^2 \ldots \quad L_1 \mid L_2 = -0^{\text{volt}},055 \qquad \text{et pour } SO^4Zn \ldots \quad L_1 \mid L_2 = +0^{\text{volt}},006$$

Quoique cette dernière valeur soit très petite, elle est encore trop grande pour ce que donne la relation de Nernst, puisque celle-ci, par suite de $j_1 = j_2 = 1$ et de $k_1 = k_2$, dans ce cas donne $L_1 \mid L_2 = 0$. Pour trouver la valeur $0^{\text{volt}},006$, il faudrait admettre une différence entre les mobilités k_2 et k_1 des deux ions SO^4 et Zn tout à fait en contradiction avec ce que donnent les déterminations des conductibilités moléculaires.

Quant à la différence de potentiel concernant l'acide sulfurique, l'ignorance de la mobilité de l'ion hydrogène et de la constitution des solutions acides rend impossible toute comparaison avec la formule.

tentiel pour les solutions salines pratiquement différente de zéro que pour les sels dont la molécule en se scindant fournit un nombre d'anions différent de celui des cations, par exemple, pour le sulfate de potassium, où nous avons $j_2 = 1$ et $j_1 = 2$, et, en outre, $k_1 = k_2$; en supposant $\frac{\varpi_2}{\varpi_1} = 10$ et $T = 273 + 18$, la relation donne

$$V_1 - V_2 = 1,44.10^6 \text{ U. Em. C.G.S.},$$

soit en volt $0^{volt},0144$, ce qui est encore une valeur très petite.

Du reste, l'objection que nous faisons plus loin à la théorie générale de M. Nernst concernant les différences de potentiel (*voir* la note à la fin de l'Ouvrage), de ne pas tenir compte des actions des deux matières sur un cation ou un anion situé à la surface de séparation de ces matières, applicable ici en principe au moins, empêche la théorie précédente d'être rigoureuse.

CHAPITRE III.

POLARISATION DES ÉLECTRODES. ACCUMULATEURS. — PILES HYDROÉLECTRIQUES.

1. Exposé du phénomène de polarisation. — Plaçons dans une dissolution de sulfate de zinc deux électrodes en platine; ces deux électrodes étant identiques, un électromètre ne constate entre elles aucune différence de potentiel, et, si on les relie par le fil d'un galvanomètre, celui-ci n'indique aucun courant : on n'a constitué ainsi qu'une pile de force électromotrice nulle. Mais faisons passer un courant entre les deux électrodes en les reliant aux deux pôles d'une pile : le sulfate de zinc est décomposé : sur l'électrode de sortie se dépose du zinc, et sur l'électrode d'entrée se dépose de l'oxygène, qui est partiellement absorbé par le platine; en outre, cette lame s'entoure d'acide sulfurique. Une dissymétrie s'est produite entre les deux lames; en particulier, la lame qui a servi de cathode ne touche plus le liquide que par une couche de zinc; au point de vue des différences de potentiel au contact, c'est comme si nous avions une électrode en zinc à laquelle se trouve fixé un pôle en platine. On conçoit donc que le vase électrolytique se soit ainsi transformé en une véritable pile. C'est ce qu'on constate, en effet, car, si l'on vient à séparer le vase électrolytique de la pile qui a servi à faire passer le courant, on trouve : 1° que l'électromètre indique une différence de potentiel entre les deux lames de platine, celle qui est recouverte de zinc étant à un potentiel moins élevé que l'autre; 2° que, si l'on réunit les deux lames par le fil d'un galvanomètre, celui-ci accuse l'existence d'un courant. Ce courant va à l'extérieur de la lame qui a servi d'anode dans l'électrolyse à celle qui a servi de cathode : la première se comporte donc comme le pôle positif de cette nouvelle pile et la seconde

comme son pôle négatif, ce qui était indiqué aussi par le sens de la différence de potentiel en circuit ouvert. Nous remarquerons qu'il résulte de là que le courant produit par la nouvelle pile circule dans celle-ci en sens inverse du sens du courant qui a passé primitivement pour produire la dissymétrie des électrodes.

Lorsqu'une électrode est ainsi altérée par le passage d'un courant, on dit qu'elle est *polarisée*, et l'on donne le nom de *polarisation* au phénomène; la pile produite par le passage d'un courant entre deux électrodes primitivement identiques est appelée *pile secondaire*, et l'on appelle *pile primaire* la pile ayant servi à faire passer le courant qui a chargé la pile secondaire.

Nous avons pris pour exemple le cas de lames de platine trempant dans une dissolution de sulfate de zinc, mais le phénomène de la polarisation des électrodes est très général, il se produit avec des lames de métaux quelconques dans des électrolytes quelconques, sauf le cas exceptionnel que nous examinons un peu plus loin. En particulier, des lames de platine trempant dans de l'eau acidulée se polarisent par le passage d'un courant : l'hydrogène, qui imbibe la lame de platine sur laquelle il se dépose, donne à la surface de cette lame des propriétés fort analogues à celles d'une couche de zinc pour les phénomènes de différence de potentiel au contact.

Pourtant, il est de toute évidence que, si une lame formée par le métal même du sel qui la baigne est cathode pendant l'électrolyse, comme le métal qui va se déposer à sa surface est le même que celui de la lame, celle-ci ne se trouve pas modifiée en nature : elle ne peut donc pas se polariser. De même, si cette lame est employée comme anode, le radical acide en se portant sur elle en dissoudra une couche superficielle, en mettant à nu une couche identique, et en formant le sel même qui se trouve dans la dissolution; encore, dans ce cas, aucun changement ne s'est produit dans la nature des contacts, au moins si la dissolution saline est concentrée, aucune polarisation de la lame n'est possible. Ainsi une lame ne peut pas se polariser dans une dissolution neutre et concentrée d'un de ses sels; c'est bien ce que l'expérience a vérifié, et cette propriété, que M. Lippmann a mise en évidence par l'expérience, a reçu le nom de *loi de Lippmann*.

2. Grandeur appelée polarisation. — Pour définir la grandeur

appelée *polarisation*, considérons dans le vase contenant l'électrolyte trois électrodes identiques entre elles A, B, C, et ne présentant, par conséquent, aucune différence de potentiel entre elles avant le passage du courant. Faisons passer celui-ci entre les électrodes A et B sans le faire passer par C; les électrodes A et B se polariseront et C ne se polarisera pas. On constate alors que A et B ne sont plus au même potentiel que C. C'est l'excès positif ou négatif du potentiel de A ou de B sur le potentiel de C qu'on appelle la *polarisation* de A ou de B. On voit que la polarisation est aussi la quantité dont a varié l'excès de potentiel de l'électrode A ou B sur le potentiel du liquide, puisque l'excès de potentiel de C sur celui du liquide n'a pas varié.

3. **Sens de la force électromotrice d'un voltamètre polarisé.** — Considérons à nouveau le voltamètre constitué par deux lames de platine trempant dans une dissolution de sulfate de zinc. Quand, par le passage du courant, l'une des électrodes s'est recouverte de zinc, qu'elle a servi de cathode pendant l'électrolyse, à cette électrode correspond le pôle négatif de la pile constituée par le voltamètre polarisé; de façon que, si l'on ferme cette pile secondaire sur elle-même, le courant ira à l'intérieur de celle-ci de l'électrode couverte de zinc à l'autre : à son intérieur, le courant fourni par la pile secondaire a un sens inverse du courant fourni par la pile primaire. Autrement dit encore, dans l'association de la pile primaire et de la pile secondaire, la force électromotrice de celle-ci est opposée à celle de la pile primaire.

Il en est encore de même dans les autres exemples que nous avons vus et dans l'emploi de toutes les piles secondaires pratiques. Mais il ne faudrait pas croire qu'il en est forcément toujours ainsi. Considérons, par exemple, le voltamètre constitué par deux lames de zinc pur placées dans une dissolution de sulfate de cuivre. Si à travers ce voltamètre on fait passer le courant d'une pile, la cathode se couvrira de cuivre et l'anode s'entourera d'une dissolution de sulfate de zinc : le courant aura transformé le voltamètre en une pile de Daniell. Or, on sait que, dans cette pile, c'est le pôle qui correspond à l'électrode en cuivre, qui est le pôle positif; si donc on ferme sur elle-même cette pile secondaire, le courant ira dans son intérieur de l'électrode dont la surface est restée nue à celle qui est recouverte de cuivre, c'est-

à-dire dans le même sens que le courant qui a produit la polarisation : dans l'association de la pile primaire et de la pile secondaire, les forces électromotrices des deux piles ne sont pas en opposition, mais bien en tension. La pile secondaire fermée sur elle-même fournit un courant qui augmente l'altération des électrodes commencée par le courant fourni par la pile primaire.

Les voltamètres de cette espèce sont dans une sorte d'équilibre instable, comme nous venons de le voir ; aussi, même en l'absence de tout courant venant de l'extérieur, les lames de zinc se recouvrent d'un dépôt pulvérulent de cuivre. Ce phénomène est dû, très vraisemblablement, à ce que, par suite de la présence d'impuretés incrustées à la surface du zinc, il se forme des piles locales dont les parties en zinc pur constituent les anodes, les impuretés les cathodes, et le liquide l'électrolyte ; l'impureté étant métalliquement reliée au zinc, cette pile locale est fermée sur elle-même, et un courant se produit qui dépose le cuivre sur l'impureté-cathode, transformant le système local en un élément Daniell ; l'action se poursuit alors indéfiniment jusqu'à ce que tout le cuivre de la solution de sulfate de cuivre se soit ainsi déposé. Ce qui confirme cette explication, c'est que le zinc bien pur est bien plus difficilement attaqué, et qu'il en est de même du zinc impur amalgamé, parce que l'amalgame pur de zinc recouvre les impuretés et donne de l'homogénéité à la surface (¹).

Aussi les voltamètres de cette sorte sont-ils plus difficiles à étudier à cause de l'altération spontanée des électrodes ; nous ne nous en occuperons pas autrement : toutes les piles secondaires dont nous parlerons dans la suite auront leur force électromotrice en opposition avec celle de la pile primaire, pendant le passage du courant primaire.

4. Constance de la force électromotrice de polarisation. — Dès que l'électrolyse se produit nettement, la polarisation des électrodes a une valeur bien déterminée, et qui ne varie plus pendant l'électro-

(¹) Ce que nous venons de dire dans le cas du sulfate de cuivre, nous pouvons le répéter exactement dans le cas où le zinc est baigné par une dissolution acide : le zinc impur est attaqué par suite de la formation de piles locales, le cation hydrogène se déposant sur les impuretés. En regardant au microscope, on voit l'hydrogène ne s'échapper que de certains points, là où se trouvent des impuretés. Le zinc pur ou le zinc amalgamé n'est pas attaqué, ce qui s'explique, comme ci-dessus.

lyse, tant que les conditions de l'expérience ne sont pas changées. Si a et c représentent les polarisations de l'anode et de la cathode, c'est-à-dire les quantités dont a varié par polarisation l'excès de potentiel de l'électrode sur le liquide, la force électromotrice que possède alors le voltamètre polarisé est $E = a - c$ (a et c étant de signes contraires, cette différence est une somme arithmétique). Cette force électromotrice est opposée à celle de la pile primaire, de force électromotrice E', de façon que la force électromotrice totale du circuit est $E' - E$. Pour que le courant passe et que l'électrolyse persiste, il faut donc avoir $E' > E$.

Ceci nous explique pourquoi on peut séparer par électrolyse les métaux dans un mélange de plusieurs électrolytes, comme nous l'avons indiqué, en choisissant convenablement la force électromotrice de la pile primaire. Pour faire comprendre ce point, supposons que nous ayons un mélange d'un sel de cadmium et d'un sel de zinc et des électrodes en platine. Si c'est du zinc qui se dépose sur la cathode, nous aurons une force électromotrice E_1 pour le voltamètre polarisé plus grande que si c'est du cadmium, qui donnera une force électromotrice E_2 ($E_1 > E_2$). Si donc on choisit la pile primaire de façon que sa force électromotrice E' soit comprise entre E_1 et E_2, le cadmium pourra seul se déposer, parce que $E' - E_2$ est positif, tandis que le zinc ne pourra pas se déposer, parce que $E' - E_1$ serait négatif. D'ailleurs, si un peu de zinc se déposait en même temps que le cadmium sur la cathode, il se formerait une pile locale dont le zinc formerait l'anode; ce qui fait qu'il serait immédiatement attaqué et transformé en sel : la cathode ne se couvrira que de cadmium, qui pourra être ainsi complètement extrait de la liqueur.

5. **Débit d'une pile secondaire.** — Lorsqu'une pile secondaire est fermée sur un conducteur de façon à produire un courant dans le sens où elle le commande, celui-ci donne lieu dans la pile à une électrolyse ayant un sens inverse de celle produite par le courant primaire, puisque les deux courants sont de sens contraires.

L'électrode qui était cathode dans la charge de la pile secondaire et qui avait reçu le métal ou l'hydrogène, devient anode pendant la décharge de cette pile, et reçoit, par conséquent, le radical acide, qui se combine au métal ou à l'hydrogène pour reconstituer l'électrolyte ou, d'une façon plus générale, produit une réaction chimique qui

ıène l'électrode à son état primitif; de même, les produits qui aient déposés à l'autre électrode sont détruits par l'électrolyse ıs la décharge. Or, quand les électrodes ont été ainsi dépouillées corps qui avaient amené leur polarisation, le système est revenu état initial, celui d'une pile symétrique sans force électromotrice, out courant cesse.

ↄne pile secondaire, lors de sa décharge, peut donc fournir une ıntité d'électricité qui dépend de la quantité de matière déposée · les électrodes pendant la charge. Si les électrodes conservaient ıt ce qu'elles reçoivent durant celle-ci, en vertu des lois de Fara-, il y aurait pendant la décharge une quantité d'électricité mise circulation juste égale à celle qui a parcouru le circuit en sens erse pendant la charge; de là vient le nom d'*accumulateur* ıné aujourd'hui aux piles secondaires pratiques, puisqu'elles sem-nt accumuler de l'électricité. Il est bien évident qu'il n'en est ainsi; ce qu'elles accumulent, c'est de l'énergie chimique pen-ıt la charge, qui se transforme en énergie électrique pendant lécharge.

). **Dépolarisation spontanée.** — En réalité, les électrodes polari-s ne gardent pas intégralement les produits qui y sont déposés par courant primaire. Par suite de diverses causes, une partie de ces ›duits disparaissent pendant la charge même, et pendant qu'on sse la pile secondaire en circuit ouvert, de façon que le débit total lectricité lors de la décharge est toujours inférieur à celui em-›yé pour la charge. On appelle *rendement* le rapport du débit de charge au débit de charge. Ce rendement peut, du reste, n'être s très éloigné de l'unité dans les accumulateurs, lorsqu'ils sont bien ployés.

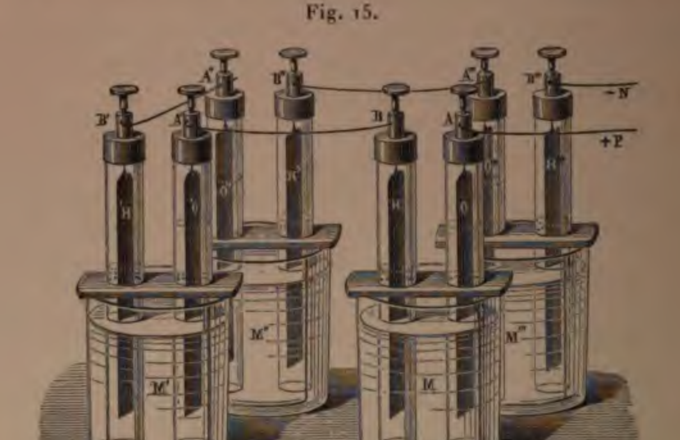
Ce phénomène a reçu le nom de *dépolarisation spontanée*.

ī. **Pile à gaz.** — Deux lames de platine qui viennent de servir à décomposition de l'eau acidulée, et qui sont l'une imbibée d'hy-›gène, l'autre d'oxygène, étant retirées du liquide, puis placées ıs une autre dissolution acide, constituent encore une pile secon-ıre, qui peut fournir un courant pendant un temps très court, si les réunit par un fil métallique. On conçoit que le courant fourni r cette pile secondaire n'ait qu'une faible durée, car il a vite dé-

truit les quantités d'hydrogène et d'oxygène qui avaient été absorbées par les lames.

Le physicien anglais Grove, vers 1839, a réussi à faire durer longtemps ce courant en fournissant aux lames l'hydrogène et l'oxygène mesure qu'ils entrent en combinaison par suite de l'électrolyse. Pou cela, il place les lames de platine dans des éprouvettes (*fig.* 15

Fig. 15.

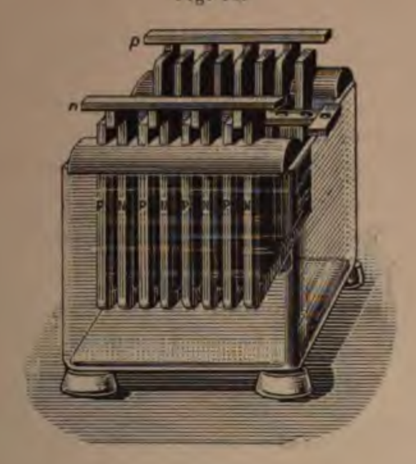


contenant respectivement ces deux gaz, de façon que le haut de chaque lame soit baigné par le gaz et le bas par l'eau acidulée. On obtient de cette façon une *pile à gaz* qui peut fournir un courant permanent avec une force électromotrice de 1,075 volt par élément. La quantité de gaz diminue dans chaque éprouvette par suite du passage du courant, le volume d'hydrogène disparu étant le double de celui de l'oxygène. En réunissant deux éléments au moins en tension, on peut avec cette pile à gaz décomposer l'eau acidulée contenue dans un voltamètre. Conformément à la troisième loi de Faraday, on voit alors que la quantité d'hydrogène dégagée dans le voltamètre est égale à celle disparue dans chacun des éléments de la pile à gaz pendant le même temps, et de même pour l'oxygène.

8. **Accumulateurs.** — On conçoit tout l'intérêt pratique que présentent des piles secondaires permettant d'accumuler une grande quantité

lors de la charge, et de fournir pendant la décharge un cou-
nse de longue durée. L'énergie électrique étant produite
lement aujourd'hui par des dynamos, des piles secondaires
ire permettent, en quelque sorte, de la mettre en réserve.
au physicien français Gaston Planté qu'on doit la forme de
ndaire qui, sauf modification de détail, a été longtemps la
nvenant pour cet usage, et qui est connue aujourd'hui sous
l'*accumulateur*.
cumulateur, du genre Planté, consiste essentiellement en
ctrodes en plomb extrêmement poreuses plongeant dans une
on d'acide sulfurique assez concentrée (25 à 30 pour 100
SO^4H^2). Pour que la résistance des accumulateurs soit très
qu'ils puissent recevoir ou fournir des courants intenses,
e les plaques de plomb qui doivent, pendant la charge, ser-
thode, dites *plaques négatives* N, N, N (*fig.* 16), avec celles

Fig. 16.



ent servir d'anode, dites *plaques positives* P, P, P, en ne
ntre elles que 1^{cm} ou 2^{cm} d'intervalle. Les plaques positives
érieurement réunies entre elles par une lame métallique *p*,
nes négatives sont aussi réunies entre elles par une lame
e *n*; ces deux lames *p* et *n* sont les deux pôles de l'accumu-

érience prouve qu'après avoir chargé les accumulateurs *à*

refus, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'hydrogène s'échappe en produisant un bouillonnement, chaque élément présente une force électromotrice de 2,1 volts à 2,2 volts, en circuit ouvert ou bien fermé, sur une très grande résistance (10000 ohms, par exemple).

En fermant l'accumulateur sur une résistance de quelques ohms, le courant subit d'abord un léger affaiblissement dans un temps très court (*coup de fouet*), puis se fixe à une valeur remarquablement constante pendant fort longtemps, correspondant à une force électromotrice d'environ 2 volts, et ce n'est qu'à la fin de leur décharge, lorsqu'ils sont presque épuisés, que l'intensité du courant baisse brusquement. Il est du reste mauvais, pour la conservation en bon état de ceux-ci, de les laisser s'épuiser complètement; on doit les recharger dès que le courant commence à faiblir.

Les réactions chimiques qui se produisent pendant la charge et la décharge des accumulateurs ont été l'objet de nombreux travaux (Gladstone et Tribe, E. Frankland, en Angleterre; Reynier, en France, etc.). Cette étude a montré que la polarisation des électrodes de plomb n'est pas due aux gaz oxygène et hydrogène respectivement occlus dans chacune des électrodes, comme on l'avait cru tout d'abord, mais bien à des composés chimiques que les produits de l'électrolyse forment ou transforment à la surface du plomb.

On constate que le séjour des plaques de plomb dans l'eau acidulée, avant le passage de tout courant, fait diminuer le titre de la liqueur en acide sulfurique, ce qui ne peut s'expliquer que par une sulfatation du plomb, qu'on peut, du reste, constater directement.

Lorsqu'on fait passer le courant de charge, le cation H réduit le sulfate de plomb à la cathode en produisant de l'acide sulfurique :

$$H^2 + SO^4Pb = SO^4H^2 + Pb.$$

L'anion SO^4, en se portant sur l'anode, donne du peroxyde de plomb et de l'acide sulfurique :

$$SO^4 + SO^4Pb + 2H^2O = 2SO^4H^2 + PbO^2.$$

On voit que la liqueur doit s'enrichir en acide sulfurique pendant la charge; c'est bien ce que constate l'expérience. Quant au peroxyde de plomb, il donne sa couleur brune à la plaque qui vient de servir d'anode.

Pendant la décharge de l'accumulateur, l'électrolyse, se faisant en

ens inverse, porte sur la plaque couverte de peroxyde de plomb le :ation H qui réduit le peroxyde à l'état de protoxyde; celui-ci donne, avec l'acide sulfurique, du sulfate de plomb :

$$H^2 + PbO^2 = PbO + H^2O \qquad \text{et} \qquad PbO + SO^4H^2 = SO^4Pb + H^2O.$$

L'anion SO^4, en se portant sur la plaque de plomb désulfatée, reforme le sulfate. Les lames sont ainsi ramenées dans l'état primitif, ainsi que la liqueur, qui redevient plus pauvre en acide sulfurique.

On conçoit la nécessité d'employer des plaques de plomb très poreuses; elles présentent ainsi une énorme surface de contact avec le liquide, et les produits de réaction des ions sur les plaques, qui ne pénètrent jamais profondément dans l'épaisseur du plomb, peuvent acquérir une importance assez notable pour permettre d'accumuler, sous forme chimique, une grande quantité d'énergie.

On désigne sous le nom de *capacité* d'un accumulateur la quantité d'électricité qu'il peut rendre à la décharge, quand celle-ci suit immédiatement la charge. Il est clair que la capacité augmente avec la surface apparente des électrodes, mais elle augmente beaucoup ıussi avec la porosité de celles-ci, c'est-à-dire avec la surface réelle le contact avec le liquide.

Nous venons de voir toute l'importance de la porosité. Le plomb, orsqu'il vient d'être coulé en plaque, est compact. La transforma.ion de la surface des plaques en plomb poreux s'appelle la *forma:ion* de l'accumulateur. Planté employait le procédé suivant : il renversait le sens du courant entre les deux plaques de plomb à des intervalles d'autant plus longs que la formation était plus avancée. Remarquons, en effet, que le sulfate de plomb étant un corps pulvérulent laisse, après sa réduction par l'hydrogène, du plomb poreux permettant une sulfatation plus profonde, qui à son tour, par réduction, fournira une nouvelle assise de plomb poreux, et ainsi de suite.

Ce procédé de formation était fort lent. Dans le but d'avoir des plaques rapidement formées. Faure d'abord et, après lui, de nombreux autres industriels ont incrusté dans les plaques de plomb des pastilles d'oxyde de plomb (minium ou massicot) qui, réduit par électrolyse, donne tout de suite une grande quantité de plomb poreux u, oxydé, donne du peroxyde de plomb. Les plaques sont alors ifférenciées : les unes doivent toujours servir d'anode et les autres e cathode pendant la charge. Les premières sont appelées *plaques*

positives, parce qu'elles doivent être reliées au pôle positif dynamo pendant la charge et parce qu'elles correspondent a positif de l'accumulateur pendant sa décharge; les autres sont lées *plaques négatives.*

Ces accumulateurs présentent l'inconvénient de se détériore rapidement par la chute des pastilles. Quoiqu'on ait remédi défaut par des dispositifs ingénieux, on en revient beaucoup tenant aux accumulateurs du genre Planté, en obtenant la for des plaques par des procédés rapides qui sont le plus souve secrets de fabrication.

La force électromotrice du générateur employé pour la charg habituellement très supérieure à la force électromotrice d'u accumulateur, on dispose un certain nombre d'entre eux en te Désignons par E la force électromotrice en volts du générate n le nombre d'accumulateurs disposés en tension; comme c opposent à la charge une force électromotrice de 2,4 volts e chacun, en appelant R la résistance en ohms de tout le circui tensité i du courant de charge en ampères est donnée par

$$(1) \qquad i = \frac{E - 2,4n}{R}.$$

Or, l'intensité maximum du courant de charge est réglée capacité des accumulateurs (5, 10, 20, ... ampères), car une de courant trop forte risque de détériorer les plaques, surt plaques à pastilles. On a pourtant intérêt, pour aller plus employer l'intensité maximum; en donnant à i dans la relat cette valeur, elle permet de déterminer le nombre n d'accumu qui doivent être mis en tension, ou, si ce nombre est fixé, la tance à introduire dans le circuit. On se guide habituellement, d sur les indications d'un ampèremètre et, au moyen d'un rhéos règle l'intensité du courant de façon qu'elle ait la valeur conv

Pendant longtemps les accumulateurs à lames de plomb ont seuls employés, malgré les efforts qui ont été faits pour substi plomb un métal moins lourd permettant un transport plus L'inventeur américain Edison vient tout récemment (1901 e de faire connaître un nouvel accumulateur jouissant de q propriétés remarquables.

La plaque négative est constituée par du fer réduit par l'hydrogène mélangé de protoxyde de fer, soit aggloméré autour de paillettes de graphite destinées à donner de la conductibilité à l'ensemble, soit au contraire entouré, dans le même but, d'un amalgame pulvérulent de cuivre, ou, encore mieux, mélangé de fines gouttelettes de mercure. Cette matière pulvérulente est fortement comprimée à l'intérieur de petites boîtes parallélépipédiques en acier à ressort nickelé extrêmement mince criblé de trous, qui sont serties dans les alvéoles d'une plaque d'acier nickelée épaisse de quelques dixièmes de millimètre, de façon que le tout forme une plaque rigide de 2^{mm} environ d'épaisseur seulement. La plaque positive est constituée par l'hydrate de sesquioxyde de nickel $Ni^2O^3, 3H^2O$ enveloppant, toujours dans le but de donner de la conductibilité, des paillettes de graphite ou mélangé, dans le même but, à de fines gouttelettes de mercure, et fortement comprimé dans des boîtes en acier en tout pareilles à celles de la plaque négative, serties de même dans les alvéoles d'une plaque d'acier semblable, et constituant aussi une plaque rigide de 2^{mm} d'épaisseur en moyenne. Les plaques positives et négatives alternent, comme dans les accumulateurs au plomb, mais ne sont distantes que de 1^{mm}, étant séparées par d'étroites lames d'ébonite de cette épaisseur. Le liquide électrolytique est une solution, dans l'eau distillée, de potasse caustique à 20 pour 100. Les vases renfermant le tout sont hermétiquement clos de façon à empêcher la carbonatation de la potasse.

Lors de la charge, le protoxyde de fer de la plaque négative, qui sert de cathode, est réduit par l'hydrogène qui, en outre, probablement imbibe le fer poreux, tandis que le sesquioxyde de nickel de la plaque positive, qui sert d'anode, est peroxydé en formant du NiO^2. Pendant la décharge, la plaque négative devenant anode, le fer repasse à l'état de protoxyde, tandis que le peroxyde de nickel de la plaque positive qui est devenue cathode, est réduit, et l'hydrate $Ni^2O^3, 3H^2O$ se reforme. Il ne faut toutefois regarder ces indications sur les phénomènes chimiques que comme probables, car il n'a pas encore été fait d'études à ce sujet.

Les propriétés électriques de cet accumulateur ont été, au contraire, très bien étudiées ([1]) : voici quelques indications sommaires à ce sujet.

([1]) En particulier par le Laboratoire central d'Électricité, à Paris. Voir *Bull. de*

Chaque élément oppose à la charge une force électromotrice de 1.7 volt jusque vers la fin où la force électromotrice devient 1.8 volt, et où alors les gaz oxygène et hydrogène se dégagent (1).

A la décharge, la force électromotrice, après être très rapidement tombée de 1.6 volt à 1.3 volt, chute analogue à celle des accumulateurs au plomb, mais un peu plus grande, ne décroît plus qu'avec une extrême lenteur jusqu'à 1.2 volt : à partir de ce moment une chute très brusque se produit dans la force électromotrice jusqu'à 0.75 volt, où elle se maintient invariable pendant une durée égale environ à 10 pour 100 de la durée totale, puis une nouvelle chute rapide l'amène à zéro, l'élément étant complètement déchargé.

Si la force électromotrice de décharge est plus petite que celle des accumulateurs au plomb (1.25 volt au lieu de 2 volts, en moyenne), en revanche, on peut faire circuler dans cet accumulateur, sans l'abîmer en rien, des courants extrêmement intenses, que ne pourraient fournir les accumulateurs au plomb ayant même surface de plaque, ou même capacité, sans être détériorés.

D'une façon générale, l'endurance de l'accumulateur Edison est beaucoup plus grande que celle de l'accumulateur Planté : les fausses manœuvres qui mettraient ce dernier hors d'usage sont sans influence sur lui.

Pour tous les accumulateurs, la capacité, soit en quantité d'électricité (nombre d'ampères-heures), soit en énergie électrique (nombre de watts-heures), diminue quand l'intensité du courant de décharge augmente. Dès que le débit est un peu grand, l'accumulateur Edison présente à poids égal une capacité plus grande que les meilleurs accumulateurs au plomb.

Sans réaliser encore l'accumulateur léger de grande capacité, l'accumulateur Edison est donc un progrès. Il sera surtout utile pour les automobiles électriques, ainsi que pour les laboratoires scientifiques et industriels.

Il est inutile d'insister sur les nombreux usages des accumulateurs

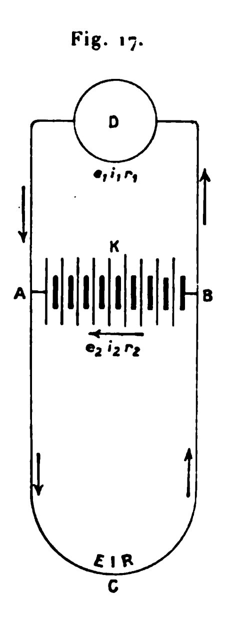
---

la Société intern. des Electriciens, 2e série, t. III, p. 404. Communication de M. P. Janet.

(1) Une soupape permet à ces gaz de s'échapper dans l'atmosphère sans permettre à l'air de rentrer; une toile métallique empêche que le mélange tonnant puisse être enflammé par accident à l'intérieur de la boîte.

dans l'industrie. Nous indiquerons seulement que très souvent on shunte une dynamo par une batterie d'un nombre convenable d'accumulateurs, c'est-à-dire qu'on réunit les pôles de la dynamo D (*fig.* 17) à ceux de la batterie K pour avoir les pôles A et B du circuit d'utilisation ACB. On obtient ainsi une plus grande régularité dans la force

Fig. 17.



électromotrice; la résistance de la batterie est, en effet, faible par rapport à celle de la dynamo, de façon que c'est la force électromotrice très constante de la batterie qui règle l'intensité du courant dans le circuit d'utilisation.

Le calcul suivant permet de mieux se rendre compte de ce qui se passe alors. Désignons par i_1 et r_1, i_2 et r_2, I et R l'intensité du courant et la résistance des circuits BDA, BKA, ACB, le sens positif des courants étant indiqué par les flèches; soient e_1 et e_2 les forces électromotrices de la dynamo D et de la batterie K, dont le sens est celui des flèches, et E la force électromotrice du circuit d'utilisation que le courant doit surmonter et, par conséquent, que nous considérerons comme ayant un sens opposé à celui de la flèche. En appliquant la première loi de Kirchhoff au point A, et la deuxième aux circuits fermés BDAKB et BDACB (Liv. I, Chap. XI, n° 14), on obtient les

relations

$$I = i_1 + i_2, \qquad i_1 r_1 - i_2 r_2 = e_1 - e_2, \qquad i_1 r_1 + IR = e_1 - E;$$

on en tire

$$i_1 = \frac{(e_1 - E) r_2 + (e_1 - e_2) R}{r_1 r_2 + r_2 R + R r_1}; \qquad i_2 = \frac{(e_2 - E) r_1 + (e_2 - e_1) R}{r_1 r_2 + r_2 R + R r_1},$$

$$I = \frac{(e_1 - E) r_2 + (e_2 - E) r_1}{r_1 r_2 + r_2 R + R r_1}.$$

Cette dernière relation montre que l'intensité du courant dans le circuit d'utilisation I ne dépendra que très peu de la force électromotrice e_1 de la dynamo si la résistance r_2 de la batterie est faible vis-à-vis de celle r_1 de la dynamo.

Remarquons, d'autre part, qu'à une valeur positive du courant i_2 qui passe dans la batterie correspond une diminution de la charge de celle-ci, et à une valeur négative de i_2 une augmentation. Or, i_2 est négatif si l'on a $e_1 > e_2 + (e_2 - E)\frac{r_1}{R}$: le courant de la dynamo se partage alors entre le circuit d'utilisation et la batterie, dont la charge augmente. Si, au contraire, la valeur e_1 de la force électromotrice de la dynamo, ou la résistance R, ou encore la force électromotrice E du circuit d'utilisation diminuant, l'inégalité inverse a lieu, i_2 devient positif, le courant fourni par la batterie s'ajoute à celui de la dynamo pour constituer le courant du circuit d'utilisation, et la charge de la batterie diminue.

On a souvent comparé ce rôle régulateur d'une batterie d'accumulateurs shuntant une dynamo à celui du volant d'une machine à vapeur, qui régularise la vitesse quel que soit le travail demandé à cette machine.

A cause de l'admirable constance des courants fournis par les accumulateurs, ceux-ci sont bien supérieurs aux autres piles dans les recherches de laboratoire. Du reste, même pour les expériences qui ne nécessitent pas une grande constance, la forte intensité des courants que peut fournir l'accumulateur le recommande encore. Aussi aujourd'hui est-il presque exclusivement employé pour obtenir les courants de faibles voltages, sauf dans le cas des courants de très faible intensité, comme ceux qui servent en Télégraphie ou en Téléphonie.

9. Polarisation des piles. — Le courant en traversant une pile produit l'électrolyse du ou des liquides qui s'y trouvent et il peut en résulter une polarisation des électrodes, qui diminue la force électromotrice de la pile; c'est ce qu'on appelle la *polarisation des piles*.

L'anode étant formée par un métal (le zinc habituellement) attaquable par l'ion qui s'y rend, donne naissance à un sel de ce métal; celui-ci reste en dissolution autour de l'anode qui, étant alors baignée par ce sel, ne se polarise plus (loi de Lippmann). Mais il n'en est pas de même pour la cathode, à moins qu'à l'avance on ait mis autour d'elle un sel du métal même qui forme celle-ci, comme dans la pile de Daniell : le cation, en se déposant sur la cathode ou en donnant lieu à des réactions chimiques qui l'altèrent, produit sa polarisation.

Cet inconvénient se présente à un haut degré dans la première pile imaginée, la pile de Volta. Celle-ci se compose, par élément, d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre trempant dans de l'eau acidulée ou tenant un sel en dissolution : comme c'est ici la lame de cuivre qui est la cathode, l'hydrogène de l'acide ou le métal du sel dissous se porte sur cette lame pendant le passage du courant, et la polarise.

A cause de la dépolarisation spontanée, si l'on abandonne la pile en circuit ouvert, elle se dépolarise peu à peu, et sa force électromotrice augmente. Aussi en fermant de nouveau la pile sur la même résistance extérieure trouve-t-on au début un courant plus intense qu'au moment où l'on a ouvert le circuit. Mais ce courant s'affaiblit, rapidement d'abord, plus lentement ensuite, en tendant vers une valeur constante. En effet, les causes qui produisent la dépolarisation spontanée agissent même pendant que le courant passe, et limitent la polarisation à une certaine valeur.

Cette valeur limite est atteinte quand dans le même temps la quantité de matière altérante déposée par l'électrolyse est égale à celle qui est enlevée par les causes de dépolarisation. Or, remarquons à cet égard que la quantité de matière altérante déposée par unité de surface de la cathode pendant l'unité de temps est proportionnelle à la quantité d'électricité qui y a passé pendant ce temps, c'est-à-dire à la *densité* du courant à la cathode; au contraire, la quantité de matière altérante enlevée par les causes de dépolarisation est à peu près indépendante de cette densité. Celle-ci tend donc vers une valeur constante, indépendante de la surface de la cathode; par conséquent,

l'intensité limite du courant est proportionnelle à la surface de celle-ci. Ainsi, avec de larges cathodes, l'intensité du courant limite est plus considérable; c'est ce que l'expérience a prouvé depuis longtemps.

La polarisation est plus profonde quand du zinc au lieu d'hydrogène se porte à la cathode d'une pile de Volta. C'est ainsi qu'en formant celle-ci d'un fil fin de cuivre, avec une dissolution de sulfate de zinc, la force électromotrice tombe rapidement de la valeur de 1 volt à une valeur presque nulle lorsque l'élément est fermé sur une faible résistance extérieure : le fil de cuivre s'est recouvert de zinc et l'on a presque l'équivalent d'une pile symétrique où les deux électrodes sont en zinc. Ceci explique pourquoi le courant limite donné par une pile de Volta montée depuis longtemps est plus faible que celui fourni par une pile dont on vient de remplacer le liquide par de l'eau acidulée. L'électrolyse de celle-ci ne donne, en effet, que de l'hydrogène sur la cathode, tandis que, quand la pile a fonctionné un certain temps, le sulfate de zinc qui se forme à l'anode, s'étant diffusé dans tout le liquide, est électrolysé à son tour, et fournit du zinc à cette cathode.

10. **Piles à force électromotrice constante.** — Nous venons de voir le grave inconvénient que présente la pile primitive imaginée par Volta, par suite de la polarisation. Le défaut de constance des courants a beaucoup gêné les premiers physiciens qui ont fait l'étude des phénomènes qu'ils produisent; il a engagé à chercher des piles qui ne se polarisent pas.

Nous avons déjà indiqué le procédé le plus efficace pour éviter la polarisation de la cathode : faire plonger celle-ci dans une solution d'un de ses sels. Comme ce sel peut attaquer l'anode, généralement en zinc, même en circuit ouvert, il faut que celle-ci soit entourée d'un sel du même métal qu'elle, et qu'il est bon de prendre de même acide que celui qui baigne la cathode, afin que le courant n'amène aucune modification dans la constitution de la pile. Les dissolutions des deux sels doivent communiquer entre elles de manière à ne pas se mélanger rapidement, par exemple à travers les pores d'une cloison poreuse. On a ainsi un type de pile à deux liquides impolarisable.

La première pile de ce genre est due au physicien français A.-C. Becquerel, qui l'imagina vers 1829. Elle se composait d'une électrode en zinc trempant dans une dissolution de sulfate de zinc et d'une

électrode en cuivre plongeant dans une dissolution d'azotate de cuivre [1]; la séparation des deux sels était obtenue au moyen d'une cloison en baudruche [2]. La force électromotrice de cet élément est, avec des dissolutions concentrées, 1,12 volt [3].

Vers 1836, le physicien anglais Daniell, sans avoir eu probablement connaissance de la pile de Becquerel, inventa la pile qui porte son nom, et qui ne diffère de celle du savant français que par le remplacement de l'azotate de cuivre par le sulfate de cuivre. Il y a économie à cette substitution, mais la force électromotrice est un peu moins grande, 1,099 volt, avec des dissolutions concentrées [4].

Les réactions chimiques dont une pile de Daniell est le siège se comprennent aisément. En circuit ouvert l'action chimique est nulle. En circuit fermé, le courant allant à travers les liquides du zinc au cuivre, l'électrolyse des sulfates porte du cuivre sur la cathode en cuivre, qui ne change pas ainsi de nature à sa surface, et l'anion SO^4 sur l'anode en zinc, qui est attaquée, et ne change pas de nature superficielle non plus. Remarquons que, pour une molécule de sulfate de zinc détruite par l'électrolyse, il s'en forme deux, une due à l'attaque du zinc, l'autre due à la rencontre, à la séparation des deux sulfates, du cation zinc et de l'anion SO^4 provenant de l'électrolyse du sulfate de cuivre : le sulfate de zinc augmente donc par le passage

---

(1) Nous rappelons que la nature des métaux identiques qui constituent les pôles d'une pile n'a aucune influence sur sa force électromotrice (Liv. I, Chap. II, n° 13); une pile est donc caractérisée par la nature des électrodes et par celle des liquides.

(2) Plus exactement, il y avait deux cloisons de baudruche séparant la cuve en trois compartiments; le compartiment du milieu contenait le même liquide que celui baignant le zinc. Le rôle de ce compartiment était d'empêcher pendant plus longtemps l'azotate de cuivre de venir attaquer le zinc. Ce dispositif à trois compartiments a bien souvent été employé depuis dans l'étude des piles.

(3) En remplaçant le sulfate de zinc par de l'azotate de ce métal pour que les deux sels aient le même acide, on ne change pas la force électromotrice pourvu que la dissolution d'azotate de zinc soit suffisamment étendue.

(4) Nous ferons remarquer à cet égard que le fonctionnement en circuit fermé de la pile de Becquerel à sulfate de zinc devait amener forcément un mélange de sulfate et d'azotate de zinc autour de l'anode zinc. Ce dernier sel étant extrêmement soluble dans l'eau doit finir par donner autour de l'anode une dissolution très concentrée de sel de zinc, d'où, d'après la théorie osmotique de la pile, que nous verrons plus loin, une diminution dans la force électromotrice de l'élément. C'est ainsi qu'en remplaçant le sulfate de zinc dans la pile de Becquerel par une dissolution très concentrée d'azotate de zinc la force électromotrice de l'élément tombe à 0,88 volt.

Il y a là, comme on le voit, une cause lente de variation de la force électromotrice des piles, qu'on évite en prenant les deux sels de même acide et les liqueurs saturées.

du courant et, si la solution était primitivement saturée, il se dépose en cristaux ([1]). Au contraire, rien ne reproduit le sulfate de cuivre détruit par l'électrolyse et, si l'on veut maintenir la dissolution saturée, ce qui est nécessaire pour que la force électromotrice conserve exactement la même valeur, il faut mettre des cristaux de ce sel qui se dissolvent à mesure que la liqueur tend à s'appauvrir.

Nous appellerons *piles du type Daniell,* les piles formées par deux métaux trempant respectivement dans des dissolutions de leur sel, l'acide étant le même pour les deux sels; elles donnent lieu à des réactions chimiques tout à fait analogues.

A vrai dire, Daniell plaçait de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique autour du zinc au lieu de sulfate de zinc; la force électromotrice est sensiblement la même, et la pile ne se polarise pas plus dans un cas que dans l'autre, comme on peut le voir tout de suite en examinant, comme ci-dessus, les réactions qui se produisent en circuit fermé. L'eau acidulée présente l'avantage de donner une résistance un peu moins grande à la pile; mais cet avantage est compensé par l'inconvénient de l'attaque du zinc par le liquide en circuit ouvert. C'est pour diminuer cette attaque que Daniell a imaginé l'emploi du zinc amalgamé, qui, comme il l'a découvert, jouit de la propriété d'être beaucoup moins attaqué, en circuit ouvert, par l'eau acidulée que le zinc du commerce (*voir* n° 3).

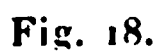
Aujourd'hui, on ne se sert des piles de Daniell que pour produire les courants très peu intenses employés en télégraphie, ou pour quelques expériences de laboratoire; aussi les monte-t-on presque toujours au sulfate de zinc.

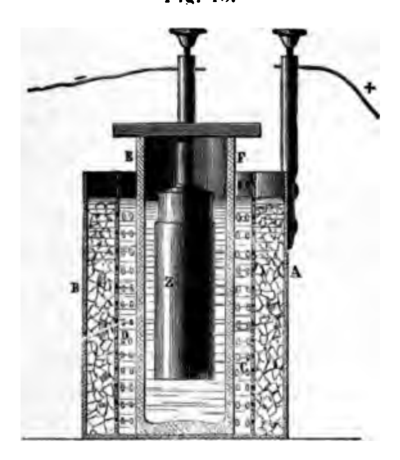
Nous n'indiquerons pas en détail les nombreuses formes sous les-

---

([1]) Il ne faudrait pas conclure de là que, pour une molécule du sel électrolysé, le compartiment anodique de la pile de Daniell s'enrichit d'une molécule de sel. En effet, si l'anode était inattaquable, il aurait disparu du compartiment anodique a molécules, d'après la définition même du nombre de transport anodique a; mais comme, par suite de l'attaque de l'anode, il se forme en même temps une molécule de sel, finalement le compartiment anodique gagne $1 - a$ molécules. Pendant le même temps le compartiment cathodique perd une molécule du sel qui baigne la cathode et gagne a molécules de l'autre sel. On voit par là que le sulfate de cuivre de la pile de Daniell doit se trouver mélangé de sulfate de zinc par le fonctionnement de la pile, même si la cloison poreuse s'oppose à tout mélange direct des deux sulfates. Pourvu que la concentration en sulfate de cuivre reste suffisante, il n'en résulte pas une variation bien grande de la force électromotrice du daniell.

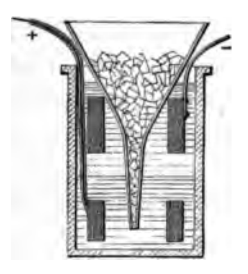
quelles on a employé la pile de Daniell; la figure 18 indique une des formes qui lui ont été données. Dans la modification dite *pile Cal-*


Fig. 18.



laud (*fig.* 19), en usage surtout dans les télégraphes, la dissolution de sulfate de zinc est simplement séparée de la dissolution de sulfate de cuivre par sa moindre densité, l'anode en zinc formant une couronne à la partie supérieure du vase, et la cathode en cuivre étant placée au

Fig. 19.



fond. Dans ce cas, il ne faut pas mettre une solution saturée de sulfate de zinc, mais une dissolution étendue, pour éviter la formation des cristaux de ce sel. Nous verrons, du reste, plus loin, que la force électromotrice est d'autant plus grande que la solution de sulfate de zinc est plus étendue, et celle de sulfate de cuivre plus concentrée.

Il ne faudrait pas croire que les éléments Daniell tels qu'on les construit habituellement soient tout à fait impolarisables; l'expé-

rience prouve qu'ils se polarisent un peu par le passage du courant, mais reprennent presque tout de suite leur force électromotrice normale en circuit ouvert. Cette très faible polarisation est probablement due, soit à ce que le cuivre qui se dépose n'est pas tout à fait identique à celui qui forme la surface de la cathode, soit à ce que le sulfate de cuivre un peu acide donne quelques ions d'hydrogène.

Pourtant M. Pellat a observé qu'une pile de Daniell dont les électrodes étaient formées par des amalgames liquides de zinc et de cuivre bien purs, assez riches en ces métaux pour que la pile eût la même force électromotrice qu'avec les métaux solides, les dissolutions étant formées par des sulfates purs, ne se polarisait pas du tout par le passage du courant.

11. **Piles à force électromotrice peu variable.** — On a cherché à éviter la polarisation de la cathode des piles en entourant celle-ci d'un corps détruisant par une action chimique le cation, généralement l'hydrogène, qui produit la polarisation. Par ce moyen, on n'obtient jamais une pile impolarisable, mais seulement une pile peu polarisable, et dont la polarisation disparaît rapidement en circuit ouvert : si l'on n'évite pas la polarisation, on active énormément ainsi la dépolarisation spontanée.

On a utilisé comme *dépolarisants,* dans ce but, la plupart des oxydants liquides et même quelques oxydants solides.

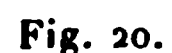
Le plus anciennement employé, et encore le meilleur, est l'acide azotique. Le physicien anglais Grove, vers 1838, a imaginé une pile (*fig.* 20) dont la cathode est constituée par une lame de platine P trempant dans de l'acide azotique du commerce $[(AzO^3H)^2, 3H^2O]$; cet acide est contenu dans un vase poreux V, plongeant dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, qui baigne l'anode en zinc amalgamé ZZ.

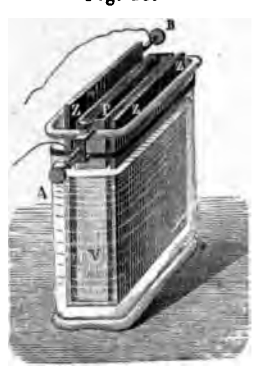
La force électromotrice normale de l'élément Grove est 1,96 volt, et tombe peu en circuit fermé. Voici les réactions chimiques qui se produisent : le courant en allant du zinc au platine décompose les deux acides, l'anion SO^4 se porte sur le zinc et forme du sulfate de zinc, le cation H qui provient de la décomposition de l'acide sulfurique s'associe à l'anion AzO^3 à la surfaee de contact des deux acides; quant au cation H provenant de la décomposition de l'acide azotique il se dépose sur le platine, mais immédiatement il

réagit sur l'acide azotique pour donner de l'eau et du peroxyde d'azote

$$AzO^3H + H = AzO^2 + H^2O.$$

Le peroxyde d'azote reste d'abord en dissolution dans l'acide azotique, mais cette dissolution laisse échapper ensuite dans l'air des vapeurs


Fig. 20.



rutilantes, et c'est là un des inconvénients de cette pile. Comme on le voit l'acide azotique se détruit pendant le fonctionnement; aussi la dépolarisation se fait-elle moins bien quand la pile a servi un certain temps, et la force électromotrice tombe plus par la fermeture du circuit.

La faible résistance de cette pile lui permet de fournir des courants beaucoup plus intenses que la pile de Daniell; pourtant, cette résistance augmente avec l'usage, principalement par l'usure de l'acide azotique.

La cherté du platine a empêché cette excellente pile d'être très employée. Aussi Grove, dès 1839, a-t-il essayé de remplacer le platine par du charbon conducteur (plombagine artificielle). Mais c'est le chimiste allemand Bunsen qui, vers 1843, a rendu cette pile pratique en employant comme cathode le charbon de cornue ou des agglomérés obtenus en calcinant un mélange de deux parties de coke en poudre fine et d'une partie de houille. La *pile de Bunsen* (*fig.* 21 et 22) a une force électromotrice de 1,93 volt. Elle a servi pendant plus d'un demi-siècle pour obtenir les courants intenses employés dans les laboratoires, malgré le grave inconvénient de répandre des

vapeurs acides, d'être d'un emploi coûteux et d'un montage dé-
gréable à cause de l'acide azotique. Aujourd'hui les accumulateurs

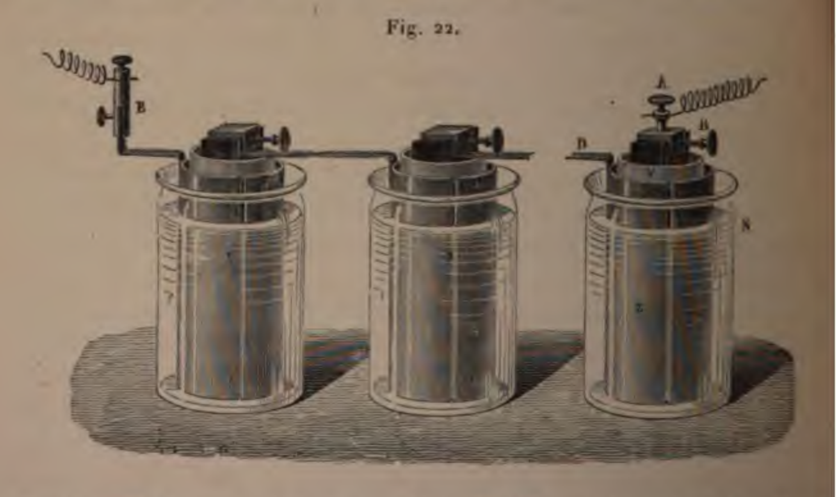
Fig. 21.



bien meilleurs et bien plus commodes, en ont fait abandonner presque complètement l'usage.

Nous signalerons encore comme dépolarisant la solution d'acide chromique obtenue par le mélange de bichromate de potasse et

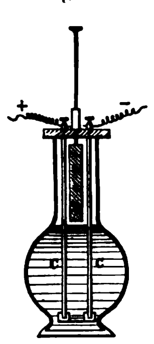
Fig. 22.



d'acide sulfurique, qui peut remplacer l'acide azotique dans la pile de Bunsen. C'est au savant Poggendorff qu'est dû ce dépolarisant, qui ne répand aucune odeur acide, et qui donne à la pile une force électromotrice un peu plus grande.

On a simplifié la pile de Poggendorff en supprimant le vase poreux 'aisant tremper le zinc amalgamé dans la solution acide de bichrote. Pour éviter l'usure du zinc quand la pile ne fonctionne pas, et tout le dépôt d'alun de chrome qui se forme à sa surface lorsqu'il te immergé, on dispose la pile soit de façon à pouvoir relever le c (*fig.* 23), soit de façon à pouvoir retirer du liquide à la fois les

Fig. 23.



ıc, et les charbons, ce qui vaut mieux. Dans ces piles, pour augmenter surface de la cathode, et diminuer ainsi la polarisation limite, tout donnant à la pile une faible résistance, on emploie deux lames de arbon placées de part et d'autre de la lame de zinc à une très pe- e distance; les deux lames de charbon sont réunies à une même rne qui forme le pôle positif de la pile; l'autre borne reliée au zinc , comme toujours, le pôle négatif.

Lors du passage du courant, l'hydrogène, qui s'est porté sur la ca- ›de, réagit sur l'acide chromique et donne de l'eau et du sesquioxyde chrome; celui-ci se combine à l'acide sulfurique et au sulfate de asse dû à la réaction de cet acide sur le bichromate, pour former l'alun de chrome.

.a force électromotrice de la *pile au bichromate* est 2 volts en :uit ouvert; elle tombe plus en circuit fermé que la force électro- :rice d'un Bunsen récemment monté. Avant l'emploi des accumu- urs elle constituait par sa propreté et par l'absence d'émanations les la pile la plus commode pour placer à côté des appareils qu'elle ıit actionner; aussi était-elle très employée. On s'en sert encore z souvent aujourd'hui.

.nfin, comme pile à dépolarisant solide (?), nous signalerons la

pile Leclanché (*fig.* 24 et 25), à cause de son emploi dans les appartements pour les sonneries électriques et la téléphonie. Elle se compose, comme dans toutes les piles pratiques, d'une anode en zinc, prise ici sous forme d'une baguette; elle trempe dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, qui baigne un aggloméré de bioxyde de

Fig. 24.

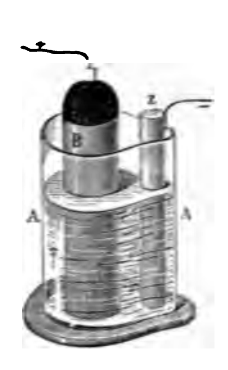


Fig. 25.



manganèse entourant la cathode en charbon. En circuit ouvert cette pile ne subit aucune usure; en circuit fermé l'ammonium, qui se porte sur la cathode, se décompose en ammoniaque et en hydrogène, que l'on suppose réagir sur l'oxyde de manganèse pour former de l'eau.

L'action réductrice à froid de l'hydrogène sur l'oxyde de manganèse, corps solide, n'est pas absolument prouvée; il est possible que dans cette pile il se forme une petite quantité d'un composé soluble de manganèse, et que ce soit lui qui soit réduit par l'hydrogène. De fait, cette pile, qui par élément a une force électromotrice de 1,52 volt quand elle est restée depuis longtemps en circuit ouvert, se polarise beaucoup par le passage du courant, et ne reprend pas très vite sa force électromotrice normale. A ce point de vue elle est très inférieure aux piles précédentes. Mais elle est commode pour l'obtention des courants de courte durée, parce qu'elle ne contient pas d'acides, qu'elle ne répand presque pas d'odeur, qu'elle n'exige d'autre surveillance que de renouveler, au bout de plusieurs mois, l'eau qui s'est évaporée et d'ajouter un peu de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce dernier inconvénient est même en grande partie évité aujourd'hui par l'emploi de corps gélatineux (agar-agar) immobilisant la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, retardant beaucoup l'évaporation, et

permettant de clore complètement la pile, ce qui rend son usage encore plus pratique dans les appartements.

12. Étalon de force électromotrice. — Non seulement la force électromotrice de la plupart des éléments de pile varie par suite de la polarisation, mais même la force électromotrice normale, celle qu'on observe quand il n'y a aucune polarisation, dépend pour une pile de même nom de plusieurs conditions : pureté des produits, concentration des solutions, température, qui la font varier entre certaines limites.

En vue d'avoir des étalons de force électromotrice, on a cherché à obtenir des éléments de pile qui puissent être construits assez facilement identiques, pour avoir, au moins à une même température, une force électromotrice bien définie, et assez inaltérables pour que celle-ci ne subisse pas de variation rapide avec le temps.

Comme un étalon de force électromotrice doit toujours être employé en circuit ouvert (1) pour éviter complètement sa polarisation, il n'est pas indispensable que celui-ci soit impolarisable ; il est pourtant bon qu'il se polarise peu, et surtout, qu'après polarisation, il reprenne très vite sa force électromotrice normale. En effet, si par inadvertance on a fermé le circuit de l'étalon sans s'en apercevoir, on pourrait dans le cas contraire être induit en erreur, la force électromotrice n'ayant plus sa valeur nominale au moment d'une mesure. Quoique l'étalon ne soit pas destiné à fournir un courant, il ne faut pas non plus lui donner une trop grande résistance intérieure, car sans cela un défaut d'isolement des pôles, ou des conducteurs qui y sont reliés, diminuerait la différence de potentiel entre les pôles, qui ne représenterait plus la force électromotrice de l'élément ; or, dans outes les mesures, c'est cette différence de potentiel qui entre direcement en jeu.

Quoique l'élément Daniell ait été employé comme étalon, il n'est ıs très recommandable ; les électrodes s'altèrent lorsque l'élément ste en circuit ouvert, et il en résulte des modifications pour la force ectromotrice. Contrairement aux autres étalons, il vaut mieux fermer ıelques instants le circuit avant de s'en servir, pour couvrir la caode d'une couche de cuivre fraîchement déposée ; on obtient ainsi

---

(1) *Voir* Liv. II, Chap. IV, n° 29 la mesure relative des forces électromotrices.

plus de régularité. Comme pour la plupart des piles, la concentration des solutions a une influence notable sur la force électromotrice. Voici, d'après M. Fleming Jenkin, la valeur de la force électromotrice du daniell en volt international (dérivé de l'ampère vrai et de l'ohm international); elle varie suivant les liqueurs :

Sulfate de zinc, densité à 15°......	1,2	1,4
Sulfate de cuivre, id.	1,2	1,1
Force électromotrice................	$1^v,099$	$1^v,069$

Le seul avantage du Daniell est d'avoir une force électromotrice presque indépendante de la température.

Les meilleurs étalons de force électromotrice ont une cathode en mercure, recouverte d'un composé mercureux comme dépolarisant.

L'élément Latimer-Clark, l'un des plus parfaits, est constitué par du mercure très pur placé au fond d'un vase, recouvert par une pâte formée d'un mélange de sulfate mercureux (bien exempt de sulfate mercurique) et de sulfate de zinc bien neutre; dans cette pâte trempe un bâton de zinc pur. Un fil de platine, protégé par une gaine en verre jusqu'à une faible distance de son extrémité, plonge dans le mercure, et constitue le pôle positif de l'élément, dont le pôle négatif est un fil de platine soudé au bâton de zinc. Cet élément peut être complètement clos; mais il est nécessaire de placer à son intérieur le réservoir d'un thermomètre, ou d'y mettre un tube de verre dans lequel on pourra placer un thermomètre, en assurant par un peu de mercure le contact thermique (1).

La valeur admise officiellement pour la force électromotrice du Latimer-Clark, d'après les décisions du Congrès de Chicago (1893), est 1,434 volt international à 15° (2). Le Latimer-Clark reprend assez vite sa force électromotrice normale après polarisation; pourtant, on doit toujours éviter de le mettre en circuit fermé. Sa force électro-

(1) Pour la description des précautions assez minutieuses qu'il faut prendre, si l'on veut que l'élément Latimer-Clark ait sa valeur officielle, et se conserve en bon état, voir *Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles*, par H. Armagnat; G. Carré et C. Naud, éditeurs; p. 248.

(2) L'auteur de cet Ouvrage a trouvé pour deux éléments Latimer-Clark, construits trois ans et demi auparavant par la maison Carpentier suivant les indications du Congrès de Chicago, respectivement les nombres 1,4334 et 1,4337 volt international à 15°. Ces nombres diffèrent à peine du nombre admis officiellement.

motrice baisse légèrement avec le temps (plusieurs annnées); puis diminue considérablement, probablement par suite de la dessiccation. On ne doit donc pas employer d'éléments trop vieux, et avoir au moins deux éléments pour s'assurer par comparaison que la force électromotrice n'a subi aucune altération notable par suite d'un accident.

Le principal inconvénient du Latimer-Clark est la valeur élevée du coefficient de variation de la force électromotrice avec la température; en outre, ce coefficient est assez variable même pour des éléments en apparence construits d'une façon identique. Lord Rayleigh a trouvé pour un étalon monté comme nous l'avons indiqué

$$E = E_{15} \,|\, 1 - 0,00077(t - 15) \,|\; (^1).$$

Il est donc nécessaire de déterminer sur chaque élément ce coefficient, en faisant varier très lentement la température afin qu'elle soit bien uniforme (par exemple en employant une étuve à air chaud), et sans dépasser notablement la température de 30°. Pour faire cette opération, il convient d'opposer un autre Latimer-Clark qui reste à température invariable à celui dont on fait varier la température, et de mesurer la différence des forces électromotrices par la méthode que nous avons indiquée (Liv. II, Chap. VI, n° 29).

Ce dernier inconvénient n'existe pas dans l'élément *Weston*, qui diffère du Latimer-Clark par la substitution du cadmium au zinc : le mercure est recouvert de sulfate mercureux et d'une dissolution saturée de sulfate de cadmium avec quelques cristaux de ce sel en excès; un amalgame solide de cadmium (mercure 6, cadmium 1) constitue l'anode baignée par la solution de sulfate de cadmium. La force électromotrice de cet élément est 1,018 volt international (2), et cette force électromotrice est pratiquement indépendante de la température. Sous le rapport de la régularité de la force électromotrice, il est supérieur même au Latimer-Clark. L'élément Weston est jusqu'ici le meilleur des étalons de force électromotrice.

Nous signalerons encore, parmi les étalons à cathode en mercure,

---

(1) Pour l'un des éléments Latimer-Clark mentionnés ci-dessus, l'auteur de cet Ouvrage a trouvé — 0,000845 comme coefficient de variation de la force électromotrice avec la température.

(2) Détermination de l'auteur de cet Ouvrage sur des éléments Weston parfaitement identiques et provenant de constructeurs de divers pays.

l'élément *Gouy*. Au-dessus du mercure se trouve comme dépolarisant de l'oxyde de mercure jaune orange, obtenu par précipitation du bichlorure par la potasse, et une dissolution de sulfate de zinc de densité 1,06, dans laquelle plonge un bâton de zinc pur amalgamé.

La force électromotrice de cet élément est 1,389 volt international à 14°. Son coefficient de variation avec la température est faible (— 0,000144). Malheureusement, cet élément, qui est commode à construire, n'a pas une force électromotrice aussi stable que le Latimer-Clark et s'altère spontanément, même à l'abri de la lumière, sans cause apparente. En outre, il est bien plus polarisable et reprend, après polarisation, bien moins vite sa force électromotrice normale que ce dernier étalon ([1]).

Nous répéterons ici ce que nous avons dit à propos du Leclanché : il n'est pas prouvé qu'un corps solide comme l'oxyde de mercure puisse jouer le rôle de dépolarisant; il est fort possible que la dépolarisation soit due à de très petites quantités d'un composé soluble de mercure, qui est détruit par le passage du courant et qui est lent à se reformer.

Enfin, nous mentionnerons l'élément *Baille-Féry*, dans lequel la cathode est en plomb recouvert de chlorure de plomb comme dépolarisant, entouré d'une dissolution de chlorure de zinc neutre baignant l'anode en zinc amalgamé. La force électromotrice de cet élément est voisine de $\frac{1}{2}$ volt, et, par une concentration convenable (densité 1,157, soit $17^g,2$ pour 100^g d'eau distillée) de la dissolution de chlorure de zinc, on peut lui donner exactement cette valeur ([2]). Il est commode d'avoir un élément dont la force électromotrice soit ainsi un nombre rond. Cet élément se polarise peu si on le ferme sur une résistance un peu grande.

([1]) Si l'on met en tension un Latimer-Clark et un Gouy et qu'on ferme pendant quelques instants le circuit, de façon à y faire passer la même quantité d'électricité, on peut constater qu'au bout de 5 à 6 minutes après la rupture du circuit, le Latimer-Clark a repris sa force électromotrice normale, tandis qu'au bout de 24 heures le Gouy ne l'a pas encore reprise.

([2]) La force électromotrice d'un élément Baille-Féry, construit suivant les indications de ces physiciens, depuis plusieurs années il est vrai, présentait, quand l'auteur de cet Ouvrage l'a mesurée, une force électromotrice de 0,4946 volt international à 14°,7.

13. Polarisation par des forces électromotrices insuffisantes pour produire l'électrolyse permanente. — Quand on emploie une force électromotrice suffisante pour produire l'électrolyse permanente dans un voltamètre, les électrodes ont une certaine polarisation constante, qui donne au voltamètre une force électromotrice déterminée E en opposition avec celle du générateur de courant. Il faut donc que cette dernière soit supérieure à E. Qu'arrive-t-il si l'on ferme le circuit d'un voltamètre non polarisé sur une force électromotrice inférieure à E?

Dans ce cas, un galvanomètre placé dans le circuit indique, par la déviation brusque de l'équipage et son retour presque immédiat à une position très voisine du zéro, qu'une certaine quantité d'électricité a circulé dans le sens commandé par la force électromotrice employée, mais que ce courant a duré un temps extrêmement court. Si alors on ouvre le circuit, et qu'on mesure rapidement la différence de potentiel entre les deux électrodes du voltamètre, primitivement identiques, on trouve que celui-ci possède une force électromotrice à très peu près égale à celle employée, mais de sens inverse, ce qui explique que le courant soit devenu à très peu près nul. Si, dès que le circuit a été ouvert, on le ferme sur une résistance sans force électromotrice, contenant le fil du galvanomètre précédemment employé, celui-ci dévie momentanément; l'impulsion de l'équipage, à peu près égale à la précédente, mais de direction contraire, indique que dans la décharge du voltamètre il circule en sens inverse une quantité d'électricité presque égale à celle qui a passé pendant la charge.

Ainsi, lorsqu'on ferme sur une force électromotrice insuffisante pour produire l'électrolyse permanente un voltamètre primitivement non polarisé, les électrodes prennent une polarisation croissante jusqu'à donner au voltamètre une force électromotrice à très peu près égale à celle de la source qui a produit le courant, ce qui fait à peu près cesser celui-ci.

Si le voltamètre, après avoir été ainsi polarisé, est abandonné à lui-même en circuit ouvert, sa force électromotrice baisse de plus en plus à mesure qu'on attend plus longtemps. Il y a donc encore ici une dépolarisation spontanée. Les causes qui produisent celle-ci agissent aussi pendant la polarisation même, et expliquent les deux phénomènes suivants :

1° Lors de la polarisation du voltamètre, l'équipage du galvano-

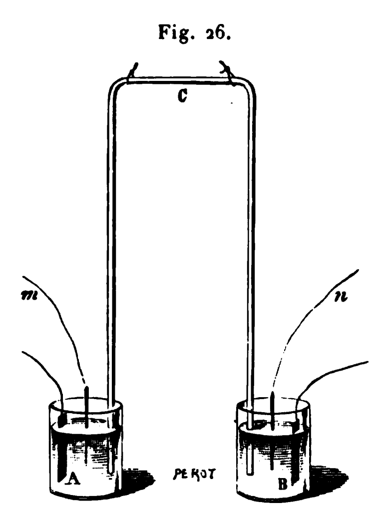
mètre, après une brusque déviation, ne se fixe pas tout à fait
mais à une position voisine, indiquant qu'il subsiste un faible
Ceci indique que la force électromotrice E du voltamètre pol
régime permanent, reste un peu inférieure à la force électr
de la source qui a fourni le courant de polarisation. Le régi
manent est établi quand le courant est devenu assez faible
parer seulement les pertes de polarisation dues aux cau
produisent la dépolarisation.

2° La quantité d'électricité rendue à la décharge est toujo
ou moins inférieure à celle qui a donné lieu à la charge du vol

L'étude des phénomènes qui se passent dans les conditi
nous venons d'indiquer a donné lieu à de nombreux travau
allons indiquer sommairement les plus importants.

Pour étudier séparément la polarisation de chacune des éle
M. Bouty a employé le dispositif suivant, qui permet de s
variation de la polarisation pendant qu'elle se produit. Deu
(*fig.* 26) ainsi qu'un long siphon C qui les réunit contier

Fig. 26.



même électrolyte; deux larges électrodes en platine A et B se
l'entrée et à la sortie du courant : ce sont les électrodes dont o
la polarisation. Deux fils de platine *m* et *n*, recouverts d'u
isolant jusqu'au voisinage de leur extrémité, plongent dans le

des deux vases; ils jouent l'un ou l'autre le rôle de la troisième électrode non polarisée C envisagée ci-dessus. Avant toute polarisation les quatre électrodes A, B, m, n ont le même potentiel. L'expérience consiste à faire passer un courant qui, vu la grande résistance du siphon et du circuit extérieur au voltamètre, est toujours très faible. Dans ces conditions la polarisation des lames se fait assez lentement pour qu'on puisse suivre ses variations. A cet effet on mesure à des intervalles rapprochés la différence de potentiel entre m et A ou entre n et B par la méthode de compensation fondée sur l'emploi de l'électromètre capillaire, décrite plus haut (Liv. II, Chap. VI, n° 29).

Remarquons que la différence de potentiel ainsi mesurée se compose de la polarisation P_a ou P_b de l'électrode étudiée, augmentée ou diminuée de la chute de potentiel ir, entre les couches liquides qui baignent les deux électrodes A et m ou B et n, due au passage du courant, d'après la loi d'Ohm; mais, comme l'intensité du courant i est extrêmement faible ainsi que la résistance r, on peut complètement négliger le terme ir devant le terme P_a ou P_b, qui est ainsi directement donné par la mesure.

En outre, en mesurant la différence de potentiel entre m et n qui est égale à iR, en désignant par R la résistance considérable du siphon, et en mesurant d'autre part la différence de potentiel iR' entre les extrémités d'une résistance métallique connue R' placée dans le même circuit, le rapport de ces deux différences de potentiel donne le rapport $\frac{R}{R'}$, d'où l'on déduit la résistance R.

Suivant la force électromotrice placée dans le circuit, on peut atteindre ou non l'électrolyse permanente.

Voici maintenant les résultats obtenus par M. Bouty :

1° Dans les premiers instants qui suivent la fermeture du circuit, la polarisation est très faible et le courant possède une intensité très peu inférieure à celle que l'on calculerait d'après la force électromotrice de la pile qui le fournit et la résistance totale du circuit.

2° La polarisation augmente avec une rapidité inégale aux deux électrodes; elle atteint son maximum d'abord à la cathode, beaucoup plus tard à l'anode. Avec les courants les plus faibles, ce maximum peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs jours.

3° Toutes choses égales d'ailleurs, l'établissement de la polarisation est d'autant plus rapide que les électrodes sont plus petites.

4° La polarisation maximum est plus forte à l'anode qu'à la cathode; le rapport des deux polarisations limites dépend des conditions de l'expérience.

5° La somme des valeurs limites des polarisations des deux électrodes (force électromotrice limite du voltamètre polarisé) est toujours inférieure à la force électromotrice de la pile, quelque faible que soit celle-ci. Il y a donc un courant permanent qui traverse l'électrolyte, quelle que soit la force électromotrice employée. Ce résultat était connu antérieurement, comme nous l'avons déjà indiqué.

6° On trouve la même valeur pour la résistance R du siphon, que l'électrolyse permanente ait lieu ou non, le courant étant alors réduit à celui qui répare les pertes dues à la dépolarisation spontanée.

Le dispositif de M. Bouty permet aussi de vérifier la loi de Lippmann; il suffit d'entourer les électrodes A et B par une dissolution concentrée d'un sel contenant le métal même des électrodes et d'employer le même métal aussi pour les électrodes *m* et *n*; on constate alors que la fermeture du circuit sur une force électromotrice quelconque ne fait pas varier la différence de potentiel (sensiblement nulle) entre A et *m* ou entre B et *n*. Par conséquent, les électrodes A ou B ne se polarisent pas par le passage du courant.

L'invariabilité de la résistance de l'électrolyte, constatée par M. Bouty, que le courant entraîne l'électrolyse visible ou non, a une grande importance. Elle montre que, dans tous les cas, le transport de l'électricité se fait de la même manière. Or, dans le cas de l'électrolyse visible, on admet que ce transport est effectué par le déplacement des ions; il faut en conclure que ce sont eux aussi qui transportent l'électricité dans le cas des courants de charge et de décharge qui produisent ou détruisent la polarisation, même s'il n'y a pas d'électrolyse visible.

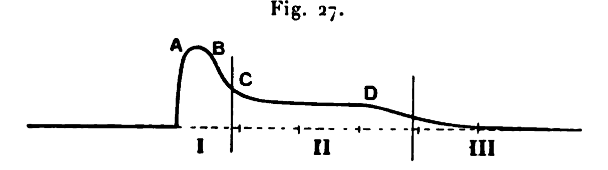
Mais une question se pose : dans le cas où la force électromotrice extérieure est trop faible pour produire la polarisation maximum des électrodes et pour que l'électrolyse permanente se produise, les ions qui se sont dirigés vers la cathode ou vers l'anode restent-ils dans le liquide en face des électrodes sans s'y déposer et en gardant leur charge, ou bien, comme dans l'électrolyse, se déposent-ils sur les électrodes en perdant leur charge et devenant matière ordinaire qui altère l'électrode et parfois le liquide qui la touche, le dépôt de matière étant trop faible pour être observé?

L'expérience a conduit à penser que les deux phénomènes se produisent simultanément : parmi les ions, les uns, en gardant leur charge, restent vis-à-vis des électrodes; les autres, en perdant leur charge, se déposent à l'état de matière sur l'électrode, quitte à subir les actions secondaires décrites à propos de l'électrolyse.

On doit à M. Rothé, pour ne citer que les expériences les plus concluantes, une série de recherches récentes (publiées en 1903) qui mettent hors de doute ce dernier phénomène. Cet auteur s'est placé dans le cas de circuits peu résistants où, pour les petites électrodes employées, la polarisation limite était atteinte au bout de quelques centièmes de seconde. L'emploi du galvanomètre balistique (Liv. II, Chap. VI, n° 35) lui faisait connaître la charge totale qui passe pendant la polarisation, procédé souvent employé déjà; mais M. Rothé a eu l'idée d'employer l'oscillographe bifilaire de Blondel (Liv. II, Chap. VI, n° 14) pour analyser dans ses détails le très court courant de charge du voltamètre. Les photographies obtenues avec cet instrument fournissaient un graphique où, les temps étant portés en abscisses, les intensités étaient portées en ordonnées. C'est surtout l'étude de ce graphique qui a donné des résultats intéressants. M. Rothé a opéré avec des électrodes en platine et avec des électrodes en mercure. Dans ce dernier cas, on se débarrassait habituellement de la polarisation d'une des électrodes non seulement en lui donnant une très grande surface, mais encore en recouvrant ce mercure de sulfate mercureux, ce qui est tout à fait efficace d'après la loi de Lippmann; un siphon convenablement cloisonné faisait communiquer le liquide qui baignait cette électrode avec le liquide quelconque qui baignait la petite électrode.

La figure 27 est une reproduction d'une des courbes fournies par

Fig. 27.



l'oscillographe dans ces expériences. On y distingue un premier palier AB qui se produit aussitôt après la fermeture du circuit et qui ne dure que quelques dix-millièmes de seconde, suivi d'un second palier CD plus bas, mais beaucoup plus allongé, durant plusieurs

millièmes et parfois centièmes de seconde, que M. Rothé a appelé le *palier principal*. Pendant ces deux paliers, le courant est sensiblement constant; ce qui indique que la polarisation de l'électrode est elle-même constante, étant plus grande pour le palier principal (courant plus faible) que pour le premier palier.

En faisant varier la surface et le volume, toujours très faibles, de la petite électrode, M. Rothé a trouvé que le premier palier était d'autant plus allongé que la surface de l'électrode polarisée est plus grande, quel que soit le volume; la quantité d'électricité qui passe pendant sa durée (mesurée par l'aire I) est donc employée pour un phénomène qui se passe à la surface de contact de l'électrode et de l'électrolyte. Le palier principal, au contraire, a une longueur qui est proportionnelle au volume de l'électrode polarisable : la quantité d'électricité qui passe pendant sa durée (mesurée par l'aire II) est donc employée à un phénomène où tout le volume de l'électrode est en jeu. Ce phénomène ne peut être qu'une altération de la masse de l'électrode par un produit de l'électrolyse qui s'y est diffusé. Dans le cas où une électrode en mercure sert de cathode avec une dissolution d'un sel alcalin, on conçoit très bien que le métal provenant du cation se diffuse dans le mercure et altère toute la masse de l'électrode, jusqu'à ce que, par suite de cette modification, la variation qui en résulte pour la différence de potentiel entre l'électrode et le liquide, autrement dit la polarisation, soit devenue telle qu'elle s'oppose au passage du courant, au moins avec la même intensité, et fasse cesser le palier. La quantité d'électricité nécessaire pour amener la masse de l'électrode en cet état doit bien être proportionnelle à son volume. Quels que soient l'électrolyte et le métal de l'électrode, que celle-ci soit cathode ou anode, l'expérience montre qu'il en est ainsi, en général (¹).

Ce résultat fait voir de la façon la plus probante que, même dans le cas de faibles forces électromotrices, insuffisantes pour donner naissance à l'électrolyse visible, une électrolyse invisible se produit, puisque non seulement les ions sont dirigés vers les électrodes, mais encore qu'un certain nombre d'entre eux deviennent matière ordi-

---

(¹) Dans le cas d'une anode en mercure, l'anion, radical acide, attaque ce métal pour donner un sel qui reste en dissolution; l'électrode ne peut donc pas être modifiée dans sa masse. Mais, dans le cas d'une anode en platine, celle-ci est modifiée par la diffusion de l'oxygène.

naire en perdant leur électricité et en altérant la masse de l'électrode. Aussi M. Rothé conclut-il avec raison que la plus faible force électromotrice mise dans le circuit d'un voltamètre suffit à produire au moins un début d'électrolyse.

Mais on se tromperait en se figurant que la polarisation des électrodes se réduit à une altération chimique de leur masse ou de leur surface. Les ions chargés d'électricité que le courant a amenés vis-à-vis des électrodes modifient par leur charge la valeur de la couche double qui existe, en général, à la surface de séparation de deux conducteurs différents au contact (Liv. I, Chap. I, n° 16); si des cations chargés positivement s'accumulent vis-à-vis de la cathode, une quantité égale d'électricité négative est appelée sur la surface de celle-ci, ou, ce qui revient au même, une quantité égale d'électricité positive quitte celle-ci pour parcourir le reste du circuit, ce qui fait que le mouvement électrique, comme toujours, a lieu dans le même sens pour toutes les parties de celui-ci. Un phénomène tout à fait analogue se passe à l'anode. Il y a là quelque chose de comparable à ce qui a lieu dans un condensateur. Ce sont surtout les phénomènes électrocapillaires qui mettent hors de doute cette modification de la couche double; aussi donnerons-nous la preuve de ce que nous venons d'avancer plus loin (Chap. V) quand nous traiterons de l'électrocapillarité.

14. Capacité de polarisation. — Quand on polarise un voltamètre avec une force électromotrice insuffisante pour produire l'électrolyse permanente, et que le circuit est de faible résistance, la brusque déviation de l'équipage du galvanomètre suivie d'un retour presque immédiat en une position très voisine du zéro est tout à fait semblable à ce qui se passerait si, au lieu du voltamètre, on avait mis dans le circuit un condensateur, dont le diélectrique ne serait pas absolument isolant pour expliquer le petit courant permanent qui succède à la charge. De même, si, immédiatement après celle-ci, on vient à fermer le voltamètre sur lui-même, la décharge qui se produit est tout à fait analogue à celle que produirait ce condensateur. Du reste, si une des deux électrodes est rendue impolarisable en la recouvrant d'une dissolution d'un sel de même métal, le voltamètre présente encore les mêmes phénomènes; par conséquent, une seule électrode polarisable est comparable à un condensateur, et, quand les deux sont polari-

[illegible] l'ensemble de deux condensa- [illegible]

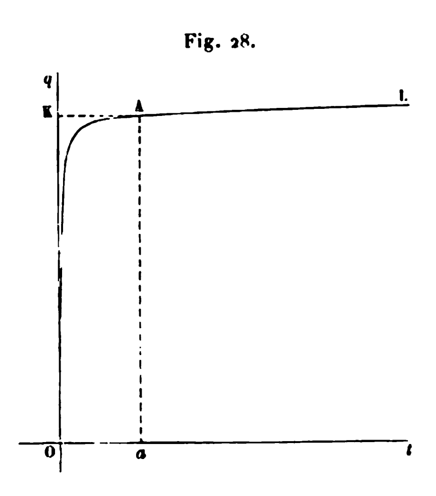
[illegible] a introduit la notion de *ca-* [illegible] Avec M. [illegible] nous désignerons par ce [illegible] $\frac{dm}{dp}$ [illegible] petite *dm* d'électricité [illegible] la polarisation *p* de l'électrode [illegible] est la même que celle de [illegible] alors la différence de [illegible] la capacité étant indé- [illegible] des quantités finies *m* [illegible]

[illegible] M. [illegible] de la capacité de [illegible] petite électrode et une [illegible] le circuit était fermé [illegible] électromotrice. L'im- [illegible] dans le circuit donnait [illegible] immédiatement après, le cir- [illegible] sur lui-même, pour [illegible] grande différence des [illegible] électricité qui avait tra- [illegible] quantité par unité de [illegible] extrêmement faible pour [illegible] sa polarisation : pratique- [illegible]

[illegible] était fermé dans [illegible] qui fermait celui-ci, M. [illegible] temps de fermeture [illegible] qui avaient passé [illegible] Comme on le voit, à une [illegible] la charge proprement [illegible] sur l'axe des [illegible] pas, dès que la [illegible] pour faire passer la [illegible] une polarisation égale [illegible] plus longs correspon- [illegible] et la partie rectiligne [illegible] La faible inclinaison

tient donc aux causes qui produisent la dépolarisation et qui nécessitent une dépense plus grande d'électricité pour maintenir la polarisation. Afin d'avoir la quantité d'électricité m nécessaire à la charge limite seule, M. Blondlot prolonge la partie rectiligne LA jusqu'à sa rencontre en K avec l'axe des ordonnées. Evidemment, la quantité d'électricité mesurée par OK ne peut être qu'inférieure à la quantité qui correspond à la charge limite cherchée. En faisant varier les résistances introduites dans le circuit, tout en conservant la même force électromotrice de charge, M. Blondlot a constaté que la partie ascendante de la courbe, ainsi que la partie arrondie qui lui faisait suite, n'étaient pas les mêmes, et se rapprochaient d'autant plus de l'axe Oq que les résistances étaient plus faibles ; mais le point K obtenu par le prolongement de la partie rectiligne était toujours le même. M. Blondlot en a conclu que, si l'on avait pu donner une résistance nulle au circuit, la courbe se serait composée de la partie rectiligne OK suivie de la partie rectiligne inclinée KAL. La charge se faisant alors dans un temps infiniment court, la quantité d'électricité m nécessaire pour cette charge ne serait plus compliquée de la dépense pour l'entretien de la polarisation : OK mesure donc la charge limite m.

Fig. 28.



En faisant varier la force électromotrice de charge, et par conséquent la polarisation limite p qui lui est égale, et à laquelle correspond la charge m, M. Blondlot pouvait tracer une courbe où, p étant porté en abscisse, m était porté en ordonnée; il en déduisait la capacité de

polarisation $\frac{dm}{dp}$ de l'électrode polarisable en fonction de la polarisation p. Voici les principaux résultats de cette étude :

La capacité de polarisation augmente avec la polarisation.

La capacité initiale de polarisation (pour $p = 0$) *est la même, que l'électrode soit cathode ou anode.*

M. Blondlot, en comparant les déviations obtenues au galvanomètre avec celles données par un condensateur de capacité connue chargé au moyen d'une force électromotrice connue, a pu mesurer en valeur absolue les capacités de polarisation. Il a trouvé ainsi, pour la capacité initiale d'une électrode de platine plongée dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ($\frac{1}{6}$ en volume), 7,77 microfarads par centimètre carré de surface. M. Blondlot a constaté, du reste, que cette capacité diminue quand le séjour dans l'eau acidulée augmente, pour ne prendre une valeur constante qu'au bout d'une semaine ou deux. C'est à cette valeur constante que correspondent les nombres indiqués ci-dessus. Si, après avoir chauffé l'électrode au rouge dans la flamme de la lampe d'émailleur, on vient à la replonger dans le liquide, on constate tout d'abord une capacité environ quatre fois plus grande que la capacité limite.

On voit par cet exemple combien est grande la capacité de polarisation.

Nous reviendrons sur la capacité de polarisation à propos de l'électrocapillarité.

CHAPITRE IV.

APPLICATIONS AUX PILES ET A L'ÉLECTROLYSE DES LOIS DE LA THERMODYNAMIQUE.

1. **Énergie mise en jeu par l'électrolyse.** — Lorsqu'une électrolyse a lieu en régime permanent, le voltamètre est une véritable pile en opposition avec la force électromotrice qui produit le courant; elle fournirait un courant en sens inverse si on la fermait sur une résistance sans force électromotrice. Il n'y a donc pas lieu de distinguer, au point de vue de l'énergie mise en jeu, un voltamètre siège d'une décomposition électrolytique d'une pile qui est traversée par un courant en sens inverse de celui qu'elle tend à produire.

Si la pile fournit un courant dans le sens qu'elle commande, elle produit une certaine énergie électrique, égale à Eit, en appelant i l'intensité du courant fourni pendant le temps considéré t, et E sa force électromotrice, d'après la définition même de cette grandeur (Liv. I, Chap. XI, nº 9). En outre, elle est le siège de réactions électrolytiques, d'où il résulte une diminution de l'énergie chimique de la pile. C'est ainsi que, pour un élément Daniell, du zinc se substitue au cuivre dans un sulfate; or, le système cuivre libre et sulfate de zinc a une énergie moindre que le système zinc libre et sulfate de cuivre dont il provient, d'après les données de la Thermochimie.

Inversement, lorsqu'une pile est traversée par un courant en sens inverse de celui qu'elle tend à produire, comme dans le cas d'un voltamètre, elle détruit une quantité d'énergie électrique égale à Eit. Désignons, en effet, par E' la force électromotrice du générateur qui produit le courant. Si l'on coupe le circuit en un point, la différence de potentiel qui s'établit entre les extrémités qu'on vient de séparer est $E' - E$; cette grandeur représente donc la force électromotrice

totale du circuit (Liv. I, Chap. XI, n° 11) (¹). En vertu de la loi d'Ohm, si le circuit est fermé et a une résistance totale R, on a $E' - E = iR$. En multipliant les deux membres de cette relation par it, on en tire

$$E'it = Eit + i^2Rt.$$

$E'it$ représente, d'après la définition de E', l'énergie électrique fournie par le générateur; i^2Rt, d'après la loi de Joule, représente l'énergie électrique convertie en chaleur; par conséquent, Eit représente l'énergie électrique détruite par la pile considérée. Mais les réactions produites par l'électrolyse augmentent l'énergie chimique de la pile. C'est ainsi que, dans un daniell traversé par un courant contraire au sens de sa force électromotrice, il se substitue du cuivre au zinc dans un sulfate.

On serait tenté de croire, au premier abord, que l'énergie chimique est l'équivalent de l'énergie électrique dans l'un et l'autre cas. Il n'en est pas toujours ainsi, parce que, le plus souvent, il y a une certaine quantité de chaleur prise par la pile au milieu extérieur, ou cédée par elle, pour maintenir sa température constante, même si le courant est infiniment faible, afin que les quantités de chaleur dues à l'effet Joule, qui sont alors des infiniment petits du second ordre, puissent être négligés. Nous savons, en effet, qu'à la surface de contact de deux métaux il se produit une création ou une destruction de chaleur proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse cette surface, ce qui constitue l'effet Peltier (Liv. I, Chap. XII, n° 8). Or, M. Bouty a montré qu'au contact d'une électrode et d'un électrolyte il existe un effet Peltier bien plus important qu'au contact de deux métaux. C'est en employant comme électrodes des réservoirs de thermomètres à mercure métallisés que M. Bouty a mis en évidence ce phénomène.

Prenons comme sens positif du courant qui traverse une pile le sens commandé par la force électromotrice de celle-ci; appelons U la variation d'énergie chimique qu'éprouve la pile pour l'unité d'électricité qui la traverse dans le sens positif par suite des réactions élec-

(¹) La démonstration donnée Liv. I, Chap. XI, n° 11, ne suppose nullement que l'électromoteur considéré soit simple; il peut être composé de plusieurs piles, ou autres électromoteurs, disposés en tension ou en opposition : la démonstration et la conclusion restent les mêmes.

trolytiques; désignons par P la quantité de chaleur, détruite ou créée, suivant que P est positif ou négatif, par suite des effets Peltier ou autres effets calorifiques proportionnels à l'intensité du courant, aussi lorsque l'unité d'électricité a traversé la pile dans le sens positif. Si nous supposons qu'un courant d'intensité infiniment petite i traverse la pile pendant le temps t, et que la température de celle-ci soit maintenue invariable, ce qui nécessite que le milieu extérieur fournisse la quantité d'énergie calorifique $JPit$ (J équivalent mécanique de la chaleur), le principe de la conservation de l'énergie donne pour la force électromotrice de la pile la relation

$$(1) \qquad Uit = JPit - Eit,$$

que le courant soit positif ou négatif. On en déduit

$$(2) \qquad E = -U + JP.$$

JP étant en général petit devant U, cette relation nous montre que U doit être négatif puisque E est essentiellement positif : il y a donc diminution d'énergie chimique de la pile lorsque le courant passe dans le sens qu'elle commande. Mais le terme JP, le plus souvent, n'est pas négligeable devant U.

Voici maintenant comment en obtient U. Désignons par q la quantité de chaleur créée par la réaction chimique produite par le courant, si celle-ci s'effectuait au sein d'un calorimètre sans courant, pour 1 molécule-gramme entrant en réaction, c'est-à-dire le nombre même qu'on trouve dans les Tableaux de la Thermochimie (¹); par exemple dans le cas de la pile de Daniell, où la réaction est la substitution du zinc au cuivre dans un sulfate dissous, on a

$$q = 50\,500 \text{ calories-grammes.}$$

Pour 1 molécule-gramme entrée en réaction par le passage du courant dans la pile, il y a donc une diminution Jq de son énergie. Or, si n est la valence de la molécule considérée (2 dans le cas des sulfates de la pile de Daniell) et a la quantité d'électricité, en unités électromagnétiques C.G.S., nécessaire pour décomposer une molécule-gramme monovalente ($a = 9618$, Chap. I, n° 8), la quantité

(¹) *Voir* M. BERTHELOT, *Thermochimie* (*Les données expérimentales*), t. II, Gauthier-Villars, éditeur.

d'électricité qui a passé pour produire la réaction correspondant à 1 molécule-gramme est na; d'où, pour la variation d'énergie U produite par le passage de l'unité d'électricité,

$$(3)\qquad -U = \frac{Jq}{an} = \frac{41\,850\,000}{9618}\,\frac{q}{n} = 4351\,\frac{q}{n}.$$

En portant cette valeur dans la relation (2), celle-ci devient

$$(4)\qquad E = 4351\,\frac{q}{n} + JP,$$

E étant évalué en unités électromagnétiques C.G.S.; en appelant e la force électromotrice en volts, comme on a $E = e.10^8$, il vient

$$(5)\qquad e = 0{,}000\,043\,51\,\frac{q}{n} + 10^{-8}JP.$$

C'est à Edmond Becquerel que l'on doit la première idée du calcul de la force électromotrice d'une pile d'après la réaction chimique dont elle est le siège; le terme en JP a été introduit postérieurement.

2. **Remarque au sujet de la réversibilité des piles.** — Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, si E est la différence de potentiel entre les deux pôles d'une pile en circuit ouvert, c'est-à-dire sa force électromotrice, Eit représente la quantité d'énergie qu'elle fournit à un courant d'intensité i pendant le temps t si celui-ci la traverse dans le sens où elle commande le courant, et Eit représente aussi la quantité d'énergie électrique qu'elle absorbe pour un courant i qui la traverse pendant le temps t en sens inverse du sens où elle commande le courant, pourvu, bien entendu, que la quantité it d'électricité soit assez faible pour que la polarisation des électrodes qui en résulte et la modification de E qui en est la conséquence soient négligeables. Puisque E conserve la même valeur quel que soit le sens du courant, on doit légitimement en conclure que, d'après la relation (2) du paragraphe précédent, les termes U et JP qui y figurent conservent aussi la même valeur. C'est, du reste, ce que l'on sait *a priori* si le terme JP ne provient que des quantités de chaleur mises en jeu par le phénomène Peltier.

Dans toutes les applications que nous ferons aux piles des prin-

cipes de la Thermodynamique, nous supposerons toujours que les courants qui les traversent sont d'intensité infiniment faible; la condition indiquée ci-dessus étant remplie, U et P seront les mêmes quel que soit le sens du courant : les termes U dm et JP dm qui caractérisent les variations d'énergie chimique et les quantités de chaleur échangées, pour une même valeur absolue de dm, seront égaux et de signes contraires, ce qui nous indique que les réactions chimiques et les effets calorifiques seront exactement renversés par le changement de sens du courant, c'est-à-dire que la pile est le siège de phénomènes réversibles, dans le sens que la Thermodynamique attache à cette expression. Ainsi, sous la réserve de ne faire passer que des courants infiniment faibles, toute pile, tout voltmètre polarisé peut être considéré comme réversible.

Nous en dirons autant pour la réversibilité par rapport à la température, en nous appuyant sur ce fait d'expérience qu'une très faible élévation de température avec retour immédiat à la température primitive ne fait pas varier la force électromotrice à cette température.

3. Relation entre le terme P et la dérivée de la force électromotrice par rapport à la température. — Considérons une pile placée dans le même circuit qu'une machine Gramme sans frottements et à aimant permanent. Faisons tourner l'anneau de cette machine avec une vitesse et un sens tels que sa force électromotrice soit exactement égale et opposée à la force électromotrice E de la pile; aucun courant ne passe alors dans le circuit puisque la force électromotrice totale est nulle. Si à partir de cet état nous diminuons infiniment peu la vitesse de l'anneau, la force électromotrice de la machine devient infiniment peu inférieure à celle de la pile, et un courant d'intensité infiniment faible di circule dans le sens commandé par la pile; la machine Gramme fonctionne alors comme moteur, et fournit un travail égal à E di, pendant l'unité de temps, en négligeant les infiniment petits du second ordre. Inversement, si, à partir du premier état, la vitesse de l'anneau augmente d'une quantité infiniment petite, un courant d'intensité infiniment faible di' se produit dans le sens que commande la machine, qui fonctionne alors comme électromoteur, et reçoit pendant l'unité de temps un travail égal à E di', toujours en négligeant les infiniment petits du second ordre. On doit alors dans l'un et l'autre cas négliger les quantités de chaleur évaluées par la loi

de Joule, puisque ce sont aussi des infiniment petits du second ordre, et le système n'est alors le siège que de transformations réversibles, au point de vue thermodynamique.

Appelons m la quantité d'électricité qui a circulé à partir d'une époque prise comme origine, en comptant comme positives les quantités d'électricité qui se déplacent dans le sens commandé par la pile et comme négatives celles qui se déplacent en sens inverse. L'état de ce système dépend de deux grandeurs que nous pouvons faire varier indépendamment l'une de l'autre : la quantité m d'électricité qui a circulé et la température absolue T de tout le système, que nous supposerons être uniforme. Pour fixer les idées, prenons le cas où, la force électromotrice de la pile étant supérieure d'un infiniment petit à celle de la machine, la quantité d'électricité dm qui passe pendant un certain temps est positive. Pendant ce temps, le système accomplit un certain travail $dW = E\,dm$, la machine Gramme fonctionnant comme moteur. Pour maintenir la température constante, il faut que le milieu extérieur fournisse ou retire une quantité de chaleur $P\,dm$, suivant que cette quantité est positive ou négative, P ayant la même signification que précédemment. Si, en outre, la température s'élève de dT, il faut que le milieu extérieur fournisse au système une quantité de chaleur $A\,dT$, en désignant par A sa capacité calorifique pour m constant. Si les variations dm et dT ont lieu successivement ou simultanément, la quantité de chaleur dQ mise en jeu est ainsi donnée par $dQ = A\,dT + P\,dm$. En désignant par dV et dS les variations d'énergie et d'entropie du système pendant le temps considéré, on a, d'après la définition même de ces grandeurs,

$$(1) \quad dV = J\,dQ - dW = JA\,dT + JP\,dm - E\,dm = JA\,dT + (JP - E)\,dm$$

et

$$(2) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{A}{T}\,dT + \frac{P}{T}\,dm.$$

Cette dernière relation ne serait pas exacte si les phénomènes n'étaient pas réversibles. Nous appliquerons le principe de l'équivalence en écrivant que dV est une différentielle exacte, et le principe de Carnot-Clausius en écrivant que dS est une différentielle exacte aussi ; ce qui donne

$$(3) \quad J\frac{\partial A}{\partial m} = J\frac{\partial P}{\partial T} - \frac{\partial E}{\partial T} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T}\frac{\partial A}{\partial m} = \frac{1}{T}\frac{\partial P}{\partial T} - \frac{P}{T^2},$$

en éliminant entre ces deux relations $\frac{\partial A}{\partial m}$, ce qui élimine en même temps $\frac{\partial P}{\partial T}$, il vient

$$(4) \qquad P = \frac{T}{J}\frac{\partial E}{\partial T} \quad \text{ou} \quad P = \frac{T}{J}\frac{dE}{dT},$$

puisque, E n'étant fonction que de la température T, la dérivée partielle se confond avec la dérivée ordinaire. Telle est la *relation d'Helmholtz*.

En portant cette expression de P dans les relations (4) et (5) du paragraphe 1, celles-ci deviennent

$$(5) \qquad E = 4351\frac{q}{n} + T\frac{dE}{dT}$$

et

$$(6) \qquad e = 0{,}000\,043\,51\frac{q}{n} + T\frac{de}{dT}.$$

Nous rappellerons que dans ces formules E représente la force électromotrice de la pile en unités électromagnétiques C.G.S. et e sa force électromotrice en volts.

Cette relation est susceptible d'une vérification expérimentale dans le cas des piles du type daniell, puisque tous les termes qui y figurent peuvent être mesurés expérimentalement sans ambiguïté, les réactions chimiques de ces piles étant très évidentes.

Pour le daniell ordinaire, au sulfate de cuivre et au sulfate de zinc, en dissolutions concentrées, il se trouve que la force électromotrice est, à très peu près, indépendante de la température; on peut donc négliger le terme en $\frac{de}{dT}$ dans la relation (6); comme ici $q = 50\,500$ et $n = 2$, elle donne pour la force électromotrice

$$e = 0{,}000\,043\,51\frac{50\,500}{2} = 1{,}099 \text{ volt}.$$

Cette valeur calculée ainsi d'après les principes de la Thermodynamique et les données de la Thermochimie est exactement égale à la valeur que fournit la mesure directe de la force électromotrice du daniell quand les dissolutions sont concentrées : la concordance est parfaite.

Dans le cas des autres piles de ce type dont la force électromotrice

varie notablement avec la température, la concordance est aussi satisfaisante, comme on peut en juger par le Tableau suivant, ex d'un travail fait en 1886 par M. Jahn sur ce sujet (dans ce Tabl $b = 0{,}000\,043\,51$) :

Nature de l'élément.	$T\frac{de}{dT}$.	$b\frac{q}{n}$.	e calculé.	e observé.
	volt	volt	volt	volt
Ag, AgCl ; Zn, $ZnCl^2 + 12{,}5H^2O$	— 0,055	1,024	0,969	0,974
Ag, AgBr ; Zn, $ZnBr^2 + 12{,}5H^2O$	— 0,029	0,867	0,838	0,841
Ag, $AgAzO^3 + 50H^2O$; Pb, $Pb(AzO^3)^2 + 50H^2O$	— 0,171	1,104	0,933	0,932
Ag, $AgAzO^3 + 50H^2O$; Cu, $Cu(AzO^3)^2 + 50H^2O$	— 0,194	0,652	0,458	0,458

Les écarts très faibles entre les nombres calculés par la relation (et les nombres observés rentrent tout à fait dans les erreurs d'expérience à cause du grand nombre de déterminations nécessaires pour le calcul. Il y a dans cette concordance une nouvelle justification de l'application de la Thermodynamique aux phénomènes électriques.

Nous ferons, à propos de la relation (5) ou (6), quelques remarques.

D'abord, comme il résulte de la manière dont nous avons introdu au n° 1 le terme q, et comme l'a montré M. Berthelot par de nombreuses expériences, ce terme doit comprendre l'ensemble des réactions chimiques *inséparables* du passage du courant. Ainsi, dans la décomposition électrolytique d'un acide avec une anode en zinc, q doit correspondre à la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'acide, puisque telle est la réaction finale d'où dépend la variation d'énergie.

Malheureusement, en dehors des piles du type daniell, les réactions chimiques, dont une pile ou un voltamètre est le siège, sont souvent complexes et mal connues, ce qui limite l'emploi de la relation (5) ou (6). Une autre difficulté provient de l'ignorance du terme en $\frac{dE}{dT}$; mais, comme ce terme est généralement petit vis-à-vis du premier, si l'on veut être, *a priori*, renseigné sur la valeur de la force électromotrice d'une pile, on peut faire le calcul sans en tenir compte, en attendant qu'on puisse mesurer la valeur de cette force électro-

motrice. Cette mesure est toujours nécessaire, si l'on veut connaître exactement la force électromotrice d'une pile.

L'exactitude de ces relations (5) ou (6) ne faisant plus de doute d'après les vérifications qui en ont été faites, on peut se servir de ces relations pour s'éclairer parfois sur les réactions chimiques dont une pile ou un voltamètre est le siège. C'est ainsi qu'un voltamètre à eau acidulée par de l'acide sulfurique et à lames de platine oppose au courant en régime permanent pendant l'électrolyse une force électromotrice de 1,9 volt, ce qui, en négligeant le terme en $\frac{dE}{dT}$, comme nous le ferons aussi dans les cas qui vont suivre, donne, d'après (6), pour $\frac{n}{q}$ la valeur 43700^{cal}; cette valeur correspond probablement à la décomposition de l'acide en SO^4 et H^2. Mais une force électromotrice de 1,67 volt permet le commencement de l'électrolyse visible, tandis que, pour une force électromotrice plus faible, on n'obtient aucune décomposition appréciable. Or, 1,67 volt donne, d'après (6), pour $\frac{q}{n}$ la valeur 38400^{cal}. On pense que cela correspond à la décomposition de l'eau en HO et H; il faut admettre pour cela que l'eau est bien un électrolyte et qu'elle est, au moins en très faible proportion, dissociée en HO et H. Enfin, la pile à gaz a une force électromotrice de 1,075 volt, quand elle débite un courant en régime permanent, ce qui est assez inférieur au nombre 1,501 volt qu'on obtient en admettant que la réaction chimique inséparable du courant est la formation de l'eau à partir des gaz oxygène et hydrogène, et en employant la relation (6) ($n = 2$ et $q = 69000$).

On voit, par ces exemples, qu'il est fort difficile parfois de savoir ce qui doit être considéré comme réaction chimique *inséparable* du passage du courant.

4. Loi de la variation de la force électromotrice d'une pile avec la température absolue. — La quantité de chaleur q que produit une réaction chimique est, dans de larges limites, indépendante de la température à laquelle on prend les produits initiaux et ramène les produits finaux. C'est une conséquence, du reste, de la loi de Wœstyn, loi approchée seulement : *la capacité calorifique d'un composé est la somme des capacités calorifiques des composants pris sous le même état physique*. Si dans la relation (5) du paragraphe précé-

dent nous posons $B = 4351\,\frac{q}{n}$, cette quantité B est alors une constante par rapport à la température et la relation, qui prend la forme

$$T\frac{dE}{dT} - E + B = 0, \tag{1}$$

peut être regardée comme l'équation différentielle donnant la force électromotrice E en fonction de la température absolue T. Il est facile de voir qu'elle peut s'écrire

$$\frac{1}{T}dE - \frac{E}{T^2}dT = -\frac{B}{T^2}dT \qquad \text{ou} \qquad d\frac{E}{T} = B\,d\frac{1}{T};$$

en désignant par C une constante, l'intégration donne

$$E = B + CT. \tag{2}$$

Cette relation montre que *la force électromotrice d'une pile est une fonction linéaire de la température absolue,* dans les limites où q peut être considéré comme indépendant de la température [1].

5. Variation de la force électromotrice d'une pile avec la pression. — La force électromotrice d'une pile varie, en général, avec la pression. La Thermodynamique permet d'établir une relation entre la variation de pression et la variation de force électromotrice qui en résulte.

Pour établir cette relation, considérons le système suivant. Un corps de pompe fermé par un piston contient une pile de force électromotrice E soumise à une pression uniforme p, qu'on peut faire

---

[1] De cette relation (2) et de la relation (4) du paragraphe précédent, on tire $JP = CT$. D'après cette relation, la somme algébrique des quantités de chaleur créées ou détruites par les phénomènes réversibles serait proportionnelle à la température absolue. Mais remarquons que la loi $q =$ const., d'où elle se déduit, n'est qu'une loi approchée, et, comme $C = \frac{dE}{dT}$ est une quantité petite, une légère inexactitude de la loi $q =$ const. peut fausser considérablement la loi $JP = CT$.

Nous avons vu [Liv. I, Chap. XII, n° 10, relat. (7)], du reste, que les quantités de chaleur créées ou détruites par l'effet Peltier entre les métaux sont une fonction parabolique du second degré de la température absolue, puisque le pouvoir thermo-électrique est une fonction linéaire de la température. Une légère inexactitude de la loi $q =$ const. permettrait de retrouver, à titre d'approximation, une loi semblable pour le terme P.

varier à température constante, par exemple, en déplaçant le piston. Comme ci-dessus, fermons le circuit de cette pile par une machine Gramme à aimant permanent et sans frottements, que nous ferons tourner avec une vitesse telle que la force électromotrice, dont elle est le siège, soit opposée à celle de la pile et lui soit égale à un infiniment petit près; ce système (corps de pompe, pile, machine Gramme) sera le siège de transformations réversibles (n° 2). En outre, maintenons constante la température du système par une source de chaleur extérieure. Les transformations du système étant simples ([1]), réversibles et isothermes, d'après le principe de Carnot, le travail qu'il produit ne dépend que de son état initial et de son état final, autrement dit, la différentielle de ce travail est une différentielle exacte.

Or, l'état de ce système dépend : 1° de la pression p; 2° de la quantité m d'électricité qui a circulé; nous prendrons p et m comme variables indépendantes.

Supposons, pour fixer les idées, que le courant passe dans le sens commandé par la pile; alors, à un infiniment petit du second ordre près, le travail fourni par l'anneau Gramme, qui fonctionne alors comme moteur, est $E dm$, pendant que la quantité dm d'électricité parcourt le circuit. Si, pendant ce temps, le volume v du corps de pompe varie de dv, le système fournit, en outre, le travail pdv; d'où pour le travail total dW

$$dW = E\,dm + p\,dv. \tag{1}$$

Mais le volume v du corps de pompe est fonction, non seulement de la pression p du fluide qu'il renferme, mais aussi de la quantité m d'électricité qui a circulé dans la pile, qui peut faire varier, par suite de l'électrolyse, la quantité de gaz qui se trouve dans le corps de pompe; on a donc

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p}\,dp + \frac{\partial v}{\partial m}\,dm \tag{2}$$

et, en remplaçant dans (1), il vient

$$dW = \left(E + p\frac{\partial v}{\partial m}\right)dm + p\frac{\partial v}{\partial p}\,dp. \tag{3}$$

([1]) Nous appelons *transformation simple* une transformation dans laquelle les seuls échanges avec le milieu extérieur se font sous forme de chaleur et de travail; en particulier, où aucun courant ne sort du système. C'est bien le cas ici, puisque la pile, l'anneau Gramme et les fils conjonctifs font partie du système considéré.

Écrivons que dW est une différentielle exacte

$$(4) \qquad \frac{\partial E}{\partial p} + \frac{\partial v}{\partial m} + p\frac{\partial^2 v}{\partial m\, \partial p} = p\frac{\partial^2 v}{\partial p\, \partial m};$$

d'où, en simplifiant,

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial m}.$$

Comme la force électromotrice E n'est fonction que de p, et non de m, la dérivée partielle de E par rapport à p se confond avec la dérivée ordinaire; d'où

$$(5) \qquad \frac{dE}{dp} = -\frac{\partial v}{\partial m}.$$

Ainsi, toutes les fois que le passage du courant dans la pile produit un dégagement ou une absorption de gaz, $\frac{\partial v}{\partial m}$ n'étant pas nul, il en résulte que $\frac{dE}{dp}$ n'est pas nul non plus; la force électromotrice de la pile dépend de la pression.

Dans le cas de la pile à gaz, par exemple, le volume v du mélange d'oxygène et d'hydrogène diminue quand la pile fournit un courant; $\frac{\partial v}{\partial m}$ étant négatif, $\frac{dE}{dp}$ est positif, d'après (5) : *la force électromotrice de la pile à gaz augmente avec la pression.*

Dans ce cas, on peut calculer complètement la variation de force électromotrice produite par la variation de pression.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène qui disparaît quand il a passé une quantité m d'électricité dans la pile, renferme une masse d'hydrogène égale à $\frac{m}{9618}$ (Chap. I, n° 8). Cette masse d'hydrogène occuperait, sous la pression p et à la température t, un volume v' donné par

$$(6) \qquad \frac{m}{9618} = 1{,}276.10^{-8}.0{,}06948\frac{pv'}{1+\alpha t}.$$

Mais le volume v du gaz tonnant disparu est les $\frac{3}{2}$ de v'. En remplaçant dans (6) v' par $\frac{2}{3}v$, il vient

$$(7) \qquad \frac{m}{9618} = 1{,}276.10^{-8}.0{,}06948\,\frac{2}{3}\,\frac{pv}{1+\alpha t}.$$

En nous rappelant que le volume du gaz tonnant diminue quand la

quantité d'électricité qui passe augmente, on déduit de (7)

$$(8)\qquad \frac{dv}{dm} = -\frac{3}{2}\,\frac{10^9}{9618.1,276.0,06948}\,\frac{1+\alpha t}{p} = -1,760.10^6\,\frac{1+\alpha t}{p}.$$

En remplaçant dans (5), il vient

$$(9)\qquad \frac{dE}{dp} = 1,760.10^6\,\frac{1+\alpha t}{p}$$

et, en intégrant,

$$(10)\qquad E_2 - E_1 = 1,760.10^6(1+\alpha t)\,\mathrm{Log}\,\frac{p_2}{p_1}\qquad \text{(en unités électromagnétiques)}$$

ou

$$(10\,bis)\qquad e_2 - e_1 = 0,0176\,(1+\alpha t)\,\mathrm{Log}\,\frac{p_2}{p_1}\qquad \text{(en volts)}.$$

C'est Helmholtz qui a obtenu le premier cette relation par un raisonnement assez différent du précédent. Pour vérifier l'exactitude de celle-ci, il a cherché la plus petite force électromotrice nécessaire pour augmenter d'une façon appréciable la pression du gaz tonnant à la surface du liquide. Il a trouvé respectivement 1,64 volt et 1,783 volt pour les pressions de $0^{mm},735$ et 742^{mm} de mercure. La différence est 0,143 volt. La relation (10 *bis*) donne 0,130 volt pour $t = 18^{\circ}$. A cause de la difficulté des expériences, cet accord est satisfaisant [1].

6. Application aux piles des lois de l'osmose. — C'est à M. Nernst que l'on doit la première application aux piles des lois de l'osmose et la relation qui indique comment varie avec la concentration des électrolytes la force électromotrice d'une pile. Mais la théorie de M. Nernst repose sur certaines hypothèses très contestables; aussi n'en parlerons-

---

[1] Remarquons que le raisonnement ci-dessus néglige la présence de la vapeur d'eau dans le mélange tonnant. Si on laissait l'espace se saturer de vapeur d'eau, comme c'est nécessaire pour avoir un phénomène réversible, en désignant par f la force élastique maximum de celle-ci en présence de l'eau acidulée, on devrait partout remplacer p par $p - f$; on obtiendrait ainsi

$$e_2 - e_1 = 0^{volt},0176\,(1+\alpha t)\,\mathrm{Log}\,\frac{p_2 - f}{p_1 - f}.$$

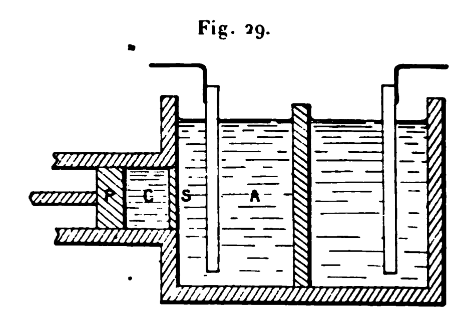
Mais Helmholtz, dans l'expérience à basse pression, opérait sous une pression totale inférieure à f, en faisant le vide au-dessus de la pile; la formule précédente n'est donc pas applicable à son expérience.

nous pas ici [1]. On peut arriver à trouver une relation analogue en se basant sur les lois de la Thermodynamique, et en n'employant que des raisonnements rigoureux, ainsi que l'a montré M. Couette. C'est le raisonnement de cet auteur que nous allons présenter, en le modifiant un peu pour le mettre en harmonie avec le reste de ce Cours, et aussi pour appliquer une loi expérimentale plus exacte que celle qu'il a invoquée.

Considérons une pile du type daniell divisée en deux compartiments, l'un anodique, l'autre cathodique. Mettons, comme ci-dessus, cette pile en opposition avec une machine Gramme sans frottements dont l'anneau a une vitesse de rotation telle que la force électromotrice de la machine soit infiniment voisine de la force électromotrice E de la pile. Nous considérerons encore les quantités d'électricité m qui circulent comme positives si le mouvement a lieu dans le sens commandé par la pile, de façon que le travail mis en jeu par la machine soit en grandeur et en signe donné par $dW_1 = E\,dm$.

D'autre part, supposons qu'un des deux compartiments de la pile (anodique ou cathodique), A (*fig.* 29), soit mis en communication par

Fig. 29.



une cloison semi-perméable [2] S avec un corps de pompe C contenant de l'eau pure, et qu'un piston P permette de faire varier la pression de cette eau. Supposons, en outre, que cette pression soit réglée de façon qu'à un infiniment petit près il y ait équilibre de part et d'autre de la cloison semi-perméable. Si alors on appelle P la pression totale de la dissolution A (la pression atmosphérique si la

(1) Voir à la fin de l'Ouvrage la Note sur la théorie de M. Nernst.

(2) C'est-à-dire perméable à l'eau et non au sel de la dissolution.

pile est ouverte), la pression de l'eau en C est $P - \varpi$, en désignant par ϖ la pression osmotique de la dissolution A, d'après la définition même de cette grandeur. En faisant varier infiniment lentement la position du piston P, on peut alors, soit introduire de l'eau dans la dissolution A, c'est-à-dire la diluer davantage, soit au contraire retirer de l'eau de façon à augmenter sa concentration, tout en maintenant à un infiniment petit près l'excès de pression de la dissolution A sur l'eau pure C égale à la pression osmotique. Le travail des forces de pressions extérieures au système si le volume de la dissolution A augmente de dv est

$$(P - \varpi)\,dv - P\,dv = -\varpi\,dv,$$

si nous admettons que la dissolution est assez étendue pour qu'il n'y ait pas contraction quand on l'étend en ajoutant de l'eau; le travail mis alors en jeu par le système, par définition égal et de signe contraire au travail des forces extérieures, est donc $dW_2 = \varpi\,dv$.

L'état de tout ce système, dont nous considérerons la température comme uniforme et invariable, est alors fonction de deux variables indépendantes: la quantité m d'électricité qui a passé depuis une époque prise comme origine, et le volume v de la dissolution A. Si ce volume varie de dv pendant que la quantité d'électricité varie de dm, le travail total mis en jeu par le système est

$$(1) \qquad dW = dW_1 + dW_2 = E\,dm + \varpi\,dv.$$

D'après le principe de Carnot, la transformation étant simple, réversible et isotherme, la différentielle du travail mis en jeu est une différentielle exacte; on a donc

$$(2) \qquad \frac{\partial\varpi}{\partial m} = \frac{\partial E}{\partial v}.$$

Nous allons évaluer les deux termes de cette relation.

Si la force électromotrice E dépend du volume v, c'est parce qu'elle dépend de la concentration moléculaire γ de la dissolution A, qui varie avec v. On a donc

$$(3) \qquad \frac{\partial E}{\partial v} = \frac{dE}{d\gamma}\frac{\partial\gamma}{\partial v}.$$

Par définition, la concentration moléculaire γ étant le nombre de

molécules-gramme contenues dans 1^{cm^3} de la dissolution, si N e
nombre total de molécules-gramme de la dissolution A, on a

$$N = v\gamma. \tag{4}$$

Pour avoir $\frac{\partial\gamma}{\partial v}$, dérivons par rapport à v cette relation (4), en sidérant m comme constant; alors N est une constante aussi, c nombre des molécules de sel contenues dans la dissolution A ne pas quel que soit le volume v s'il ne passe aucun courant (dm = on a donc

$$\gamma + v\frac{\partial\gamma}{\partial v} = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial\gamma}{\partial v} = -\frac{\gamma}{v}, \tag{5}$$

et

$$\frac{\partial E}{\partial v} = -\frac{\gamma}{v}\frac{dE}{d\gamma}. \tag{6}$$

De même, si la pression osmotique ϖ dépend de la quantité m lectricité qui a passé, c'est parce qu'elle dépend de la concentr moléculaire γ, qui varie avec m, par suite de la décomposition trolytique du sel. Nous avons donc

$$\frac{\partial\varpi}{\partial m} = \frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{\partial\gamma}{\partial m}. \tag{7}$$

Pour avoir $\frac{\partial\gamma}{\partial m}$, dérivons la relation (4) par rapport à m en co dérant v comme constant :

$$\frac{dN}{dm} = v\frac{\partial\gamma}{\partial m}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial\gamma}{\partial m} = \frac{1}{v}\frac{dN}{dm}, \tag{8}$$

en substituant dans (7)

$$\frac{\partial\varpi}{\partial m} = \frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{1}{v}\frac{dN}{dm}. \tag{9}$$

Remplaçons dans (2) les quantités qui y figurent par leurs exp sions (6) et (9), il vient

$$\frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{1}{v}\frac{dN}{dm} = -\frac{\gamma}{v}\frac{dE}{d\gamma}, \qquad \text{d'où} \qquad dE = -\frac{dN}{dm}\frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{d\gamma}{\gamma}. \tag{10}$$

En intégrant cette expression par rapport à γ, on a

$$(11) \qquad E - E_0 = -\frac{dN}{dm}\int_{\gamma_0}^{\gamma}\frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{dN}{dm}\int_{\gamma}^{\gamma_0}\frac{d\varpi}{d\gamma}\frac{d\gamma}{\gamma}.$$

Évaluons $\frac{dN}{dm}$. La variation de N avec m est due à deux causes intimement liées l'une à l'autre, du reste : la décomposition électrolytique en tenant compte de l'action sur l'anode, d'une part, et, d'autre part, le phénomène de transport des ions (Chap. I[er], n° 12).

Supposons d'abord que la solution que nous considérons baigne l'anode de la pile. Pour une molécule-gramme électrolysée, il a passé une quantité d'électricité $m_1 = 9618\,n$ unités électromagnétiques C. G. S., en appelant n la valence du sel (Chap. I[er], n° 8) ; or, pour une molécule-gramme électrolysée, si l'anode était inattaquable, il aurait disparu du compartiment anodique a molécules-gramme, en appelant a le nombre de transport pour le côté anodique ; mais il s'est produit par dissolution de l'anode une molécule-gramme ; de façon qu'en définitive, il y a gain de $1 - a$ molécule-gramme pour la quantité m_1 d'électricité qui a passé. On a donc

$$(12) \qquad \frac{dN}{dm} = \frac{1-a}{m_1} = \frac{1-a}{9618\,n}.$$

Si, au contraire, la solution que nous considérons baigne la cathode, pour la quantité m_1 d'électricité qui a passé il y a 1 molécule-gramme du sel de cette solution qui a disparu dans ce compartiment cathodique, mais il y a a molécule-gramme du sel du compartiment anodique qui a passé dans ce compartiment cathodique, de façon que le nombre de molécules-gramme disparu est, en définitive, $1 - a$ dans ce compartiment. On a donc

$$(13) \qquad \frac{dN}{dm} = -\frac{1-a}{m_1} = -\frac{1-a}{9618\,n}.$$

On peut réunir les deux expressions (12) et (13) en une seule, et, comme on a $1 - a = c$, il vient :

$$(14) \qquad \frac{dN}{dm} = \pm\frac{c}{9618\,n},$$

le signe + convenant si la dissolution considérée baigne l'anode, le

signe — si elle baigne la cathode, c dans les deux cas étant le nombre de transport cathodique concernant le sel du compartiment anodique. En substituant cette valeur dans (11), il vient

$$(15) \qquad E - E_0 = \pm \frac{c}{9618\,n} \int_{\gamma}^{\gamma_0} \frac{d\varpi}{d\gamma} \frac{d\gamma}{\gamma}.$$

Pour évaluer l'intégrale, remarquons d'abord que l'intégration par partie donne

$$\int_{\gamma}^{\gamma_0} \frac{d\varpi}{d\gamma} \frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{\varpi_0}{\gamma_0} - \frac{\varpi}{\gamma} + \int_{\gamma}^{\gamma_0} \frac{\varpi}{\gamma^2} d\gamma.$$

Évaluons maintenant ϖ, en considérant comme négligeable, s'il s'agit du compartiment cathodique, la quantité du sel anodique que le passage du courant y a amené; ce sera évidemment le cas quand la pile n'a pas encore été mise en circuit fermé. Si l'on désigne par α le degré de dissociation électrolytique de la dissolution considérée, et par i le nombre d'ions auquel donne naissance la dissociation d'une molécule de l'électrolyte, la somme des molécules-gramme et des ions-gramme contenus dans la dissolution est $[1 + (i - 1)\alpha]N$, ainsi que nous l'avons vu plus haut (Chap. II, n° 1). C'est par ce nombre qu'on doit, d'après M. Arrhénius, remplacer le nombre de molécules-gramme dans la relation de Van't Hoff qui donne la pression osmotique ϖ en fonction du volume v de la dissolution et de sa température absolue T; celle-ci prend alors la forme

$$(16) \qquad \varpi v = 8{,}265 \cdot 10^7 [1 + (i - 1)\alpha] NT,$$

ou, en vertu de (4),

$$(17) \qquad \varpi = 8{,}265 \cdot 10^7 [1 + (i - 1)\alpha] \gamma T.$$

Cette relation n'étant qu'approchée, il en est de même des relations suivantes auxquelles elle conduit. En substituant à ϖ sa valeur dans (15) et en remplaçant $\frac{8{,}265}{9618} 10^7$ par sa valeur 8593, il vient

$$(18) \quad E - E_0 = \pm 8593 \frac{c}{n} T \left[\operatorname{Log} \frac{\gamma_0}{\gamma} + (i - 1)(\alpha_0 - \alpha) + (i - 1) \int_{\gamma}^{\gamma_0} \frac{\alpha}{\gamma} d\gamma \right].$$

Pour pousser plus loin l'intégration, il faut connaître comment α varie avec γ. Au lieu d'appliquer pour cela, comme on l'a fait, la

$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\gamma = \text{const.}$, qui ne donne pas de bons résultats pour les
olytes fortement dissociés (Chap. II, n° 3), c'est-à-dire pré-
ent pour ceux qui sont employés dans les piles, nous allons
[uer la relation empirique de Kohlrausch, qui convient dans ce
u moins pour les concentrations inférieures à la concentration
ormale :

$$\alpha = \frac{1}{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}.$$

substituant dans (18) cette valeur de α et effectuant l'inté-
on, il vient

$$-E_0 = \pm 8593 \frac{c}{n} T \left[i \operatorname{Log} \frac{\gamma_0}{\gamma} + (i-1)\left(3 \operatorname{Log} \frac{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}{1 + A\gamma_0^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{1 + A\gamma_0^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}\right)\right].$$

primant les forces électromotrices en volts et en remplaçant les
thmes népériens (Log) par les logarithmes vulgaires (log), pour
nmodité du calcul, on obtient finalement

$$= \pm 0{,}000\,085\,93 \frac{c}{n} T \left[2{,}3026\, i \log \frac{\gamma_0}{\gamma} + (i-1)\left(6{,}908 \log \frac{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}{1 + A\gamma_0^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{1 + A\gamma_0^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{1 + A\gamma^{\frac{1}{3}}}\right)\right].$$

pelons que, dans ces relations (20) et (21), le signe + doit être
la liqueur considérée baigne l'anode et le signe — si elle baigne
hode. Rappelons aussi que, la formule de Kohlrausch ne don-
le bons résultats que pour des concentrations plus faibles que
ncentrations décinormales, c'est-à-dire renfermant $\frac{1}{10}$ de molé-
ramme par litre ($\gamma < 0{,}0001$), ces relations ne peuvent donner
ultats exacts que dans ces conditions.

us n'avons considéré jusqu'ici que la variation de concentration
des deux solutions anodique ou cathodique de la pile. Si les
solutions varient de concentration en passant d'une pile consi-

dérée à l'autre, on peut supposer que la première liqueur varie de la concentration γ_0 à la concentration γ, l'autre gardant une même concentration γ'_0, ce qui donne une variation $e_1 - e_0$, qu'on calculera par la relation (21), puis que la concentration de la première liqueur restant constamment à la valeur γ la concentration de la seconde varie de γ'_0 à γ', d'où une nouvelle variation $e - e_1$ pour la force électromotrice de la pile, que l'on calculera encore par la relation (21), et qu'on ajoutera algébriquement à la première pour avoir la variation totale $e - e_0$ de la force électromotrice.

Pour la discussion de ces relations, reportons-nous d'abord à la relation (15), applicable quelle que soit la concentration. La pression osmotique ϖ augmentant toujours avec la concentration γ, $\frac{d\varpi}{d\gamma}$ est positif; si donc on a $\gamma < \gamma_0$, l'intégrale est positive, et il en résulte que :

La force électromotrice d'une pile augmente quand la concentration de la liqueur anodique diminue (signe +) *et diminue quand la concentration de la liqueur cathodique diminue* (signe —).

L'expérience justifie bien cette conséquence théorique. Voici, à titre d'exemple, la variation de la force électromotrice d'un élément de Daniell, dont la solution de sulfate de cuivre avait toujours la même concentration et dont on a fait varier la concentration de la solution de sulfate de zinc. En regard des nombres fournis par l'expérience, pour la température de 22° [1], la seconde colonne contient les nombres calculés en admettant la valeur trouvée pour la force électromotrice correspondant à la concentration centinormale et en se servant de la relation (21), où l'on a pris $c = 0,5$ (sel normal), $A = 37,28$ avec les valeurs $T = 273 + 22$, $i = 2$ et $n = 2$. On n'a pas calculé la force électromotrice pour la concentration normale, puisque la formule (21) ne s'applique que pour des concentrations inférieures aux concentrations décinormales.

---

(1) Ces expériences, inédites, ont été faites avec beaucoup de soin par M. Desfontaines (Marcel), au laboratoire de M. Pellat, à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Concentration.	γ.	Force électromotrice observée.	Force électromotrice calculée.	Différence.
Normale.............	0,001	volt 1,114	»	»
Décinormale..........	0,0001	1,131	volt 1,124	volt — 0,007
Centinormale.........	0,00001,	1,144	admis	»
Demi-centinormale....	0,000005	1,153	1,151	— 0,001

La concordance est assez satisfaisante.

7. **Piles de concentration.** — On désigne ainsi des piles formées par deux électrodes identiques plongeant respectivement dans des dissolutions d'un même sel du métal des électrodes, mais les deux solutions ayant des concentrations différentes. C'est M. Nernst qui, le premier, a fait l'étude de ces piles.

Si l'on suppose d'abord que les deux liqueurs qui baignent les électrodes ont la même concentration, la pile a une force électromotrice nulle par raison de symétrie. Si, à partir de cet état, on étend la dissolution qui baigne l'électrode A, on obtient une pile à laquelle la relation (21) s'applique; si l'on considère A comme une anode, en diluant la liqueur qui la baigne, on a augmenté la force électromotrice de la pile qui, d'une valeur nulle, passe ainsi à une valeur positive(1). On voit par là que le pôle qui communique avec l'électrode A baignée par la liqueur la plus étendue est le pôle négatif de la pile de concentration.

Quant à la valeur de la force électromotrice de cette pile, elle est fournie par la relation (21) du paragraphe précédent, où $e-e_0$ représente la force électromotrice e de la pile, si γ et γ_0 sont les concentrations des deux dissolutions, puisque alors $e_0=0$. On a donc, en appelant γ_1 et γ_2 les deux concentrations,

$$e = 0,00008593\frac{c}{n}\mathrm{T}\left[2,3026\,i\log\frac{\gamma_1}{\gamma_2} + (i-1)\left(6,908\log\frac{1+\mathrm{A}\gamma_2^{\frac{1}{3}}}{1+\mathrm{A}\gamma_1^{\frac{1}{3}}}+\frac{1}{1+\mathrm{A}\gamma_1^{\frac{1}{3}}}-\frac{1}{1+\mathrm{A}\gamma_2^{\frac{1}{3}}}\right)\right].$$

(1) Si l'on avait considéré A comme une cathode, la dilution de la liqueur qui entoure ayant fait diminuer la force électromotrice de la pile, celle-ci aurait passé 'une valeur nulle à une valeur négative; ce qui revient à dire que A est devenue node.

L'expérience montre que les piles de concentration ont bien une force électromotrice dans le sens prévu par cette théorie; mais il y a une telle difficulté à obtenir des électrodes identiques quand on les a plongées dans des solutions de concentrations différentes qu'il est extrêmement difficile de vérifier l'exactitude numérique de la relation ci-dessus [1].

8. **Pile à amalgame.** — Considérons une pile, dont l'une des électrodes est constituée par un amalgame d'un métal M, en contact avec une dissolution d'un sel de ce métal; nous supposons que ce sel n'attaque pas le mercure (ce qui exclut le cas des sels d'argent, platine, or, etc.). La force électromotrice de cette pile est une fonction de la concentration moléculaire du métal M, cette concentration moléculaire γ étant toujours définie comme le nombre de molécules-gramme contenues dans 1^{cm^3} de l'amalgame.

Tous les raisonnements faits jusqu'ici en s'appuyant sur l'existence de membranes semi-perméables donnent des conséquences vérifiées par l'expérience, quoique bien souvent on ne connaisse aucune membrane semi-perméable dans le cas dont on s'occupe. Ceci nous autorise à

---

(1) Si l'on trempe dans une solution de sulfate de zinc concentrée deux bâtons de zinc pur amalgamé, en réunissant métalliquement pendant quelques instants ces deux bâtons, on obtient une identité assez grande entre eux pour que la force électromotrice de la pile ainsi constituée soit à peu près nulle : elle ne dépasse pas quelques dix-millièmes de volt. Mais on n'arrive jamais à ce résultat avec des dissolutions étendues de sulfate de zinc. Si deux électrodes sont primitivement identiques, il suffit de plonger l'une dans une dissolution étendue de sulfate de zinc pour que, en la reportant dans une dissolution de ce sel moins étendue, où l'on a laissé séjourner l'autre, on obtienne une pile douée d'une force électromotrice de plusieurs millièmes de volt et qui ne s'annule pas, même en fermant le circuit pendant quelque temps.

M. Nernst ne rapporte qu'une expérience sur une pile de concentration de ce genre; les électrodes étaient en argent et baignaient dans deux solutions d'azotate d'argent de concentrations décinormale et centinormale (0,0001 et 0,00001). L'expérience donna $0^{volt},055$. L'ignorance de la quantité A pour l'azotate d'argent empêche de faire exactement le calcul par la formule ci-dessus. M. Nernst a admis que la dissociation électrolytique de l'azotate d'argent était complète, ce qui revient à considérer comme nuls les termes en $A\gamma^{\frac{1}{2}}$ dans la relation (1); on trouve alors, d'après cette relation, le nombre $0^{volt},057$, bien voisin du nombre expérimental, mais un peu plus fort. Comme, pour les concentrations employées, les termes en $A\gamma^{\frac{1}{2}}$ ne sont pas tout à fait négligeables et qu'ils diminuent la valeur du terme conservé, il est probable que le nombre exactement calculé se rapprocherait plus encore du nombre observé.

raisonner comme s'il existait une membrane semi-perméable dans le cas des amalgames, c'est-à-dire une membrane perméable au mercure et imperméable au métal M dissous dans le mercure.

Faisons une autre hypothèse : c'est qu'un métal dissous dans le mercure possède une pression osmotique ϖ obéissant à la loi de Van't Hoff; c'est-à-dire qu'on a encore ici la relation

$$\varpi v = 8,265.10^7 \mathrm{NT},$$

en désignant par N le nombre de molécules-gramme du métal M dissoutes dans v centimètres cubes de l'amalgame.

Imaginons maintenant un corps de pompe fermé par un piston contenant du mercure pur en communication par une membrane semi-perméable avec l'amalgame de la pile, en supposant le mercure et l'amalgame en couches horizontales infiniment minces pour ne pas avoir à tenir compte de la pression hydrostatique. En raisonnant absolument comme dans le cas précédent, on arrive à la relation

$$(1) \qquad \mathrm{E} - \mathrm{E}_0 = \pm \frac{8593}{n} \mathrm{T} \operatorname{Log} \frac{\gamma_0}{\gamma},$$

dans laquelle n représente la valence du métal M dans le sel en dissolution, γ et γ_0 les concentrations correspondant aux forces électromotrices E et E_0; le signe + convient si l'amalgame est cathode $\left(\frac{d\mathrm{N}}{dm} > 0\right)$, le signe — dans le cas où il est anode $\left(\frac{d\mathrm{N}}{dm} < 0\right)$. On voit donc que :

La force électromotrice de la pile augmente avec la concentration si l'amalgame est anode (signe —); *elle diminue quand la concentration augmente si l'amalgame est cathode* (signe +).

Si l'on constitue une pile par deux amalgames d'un même métal M, mais de concentrations différentes γ_0 et γ, baignés par une dissolution d'un sel de ce métal, la quantité $\mathrm{E} - \mathrm{E}_0$ donnée par la relation (1) représente la force électromotrice de cette pile; en effet, si les deux amalgames avaient même concentration, la force électromotrice de la pile serait évidemment nulle; or, si à partir de cet état on vient à remplacer un des amalgames par un autre de concentration différente, on retombe dans le cas des piles auxquelles s'applique la relation (1) : la variation $\mathrm{E} - \mathrm{E}_0$ de force électromotrice à partir du premier état

représente la force électromotrice de la pile actuelle. En exprimant cette force électromotrice en volts (e), et en substituant au logarithme népérien le logarithme vulgaire, on a

$$(2) \qquad e = \frac{0,000\,198}{n} \mathrm{T} \log \frac{\gamma_0}{\gamma}.$$

Le Tableau suivant donne le résultat des expériences de M. G. Meyer et en regard les nombres calculés par la relation (2) :

Amalgame de zinc dans dissolution de sulfate de zinc.

T	γ_0	γ	e observé.	e calculé.	Différence.
			volt	volt	volt
273 + 11,6	0,003 366	0,000 113 05	0,041 9	0,041 5	— 0,000 4
18,0	0,003 366	0,000 113 05	0,043 3	0,042 4	— 0,000 9
12,4	0,002 280	0,000 060 8	0,047 4	0,044 4	— 0,003 0
60,0	0,002 280	0,000 060 8	0,052 0	0,051 9	— 0,000 1

Amalgame de cadmium dans dissolution d'iodure de cadmium.

			volt	volt	volt
273 + 16,3	0,001 770 5	0,000 053 04	0,043 3	0,043 6	+ 0,000 3
60,1	0,001 770 5	0,000 053 04	0,056 2	0,050 2	— 0,006 0
13,0	0,000 593 7	0,000 070 35	0,026 0	0,026 2	+ 0,000 2

Amalgame de cuivre dans dissolution de sulfate de cuivre.

			volt	volt	volt
273 + 17,3	0,000 387 4	0,000 095 87	0,018 15	0,017 4	— 0,000 75
20,8	0,000 447 2	0,000 166 45	0,012 4	0,012 5	+ 0,000 1

On voit que les différences entre les nombres calculés et les nombres observés sont en général très faibles et ne présentent rien de systématique. La relation (2) est donc très bien vérifiée par l'expérience.

CHAPITRE V.

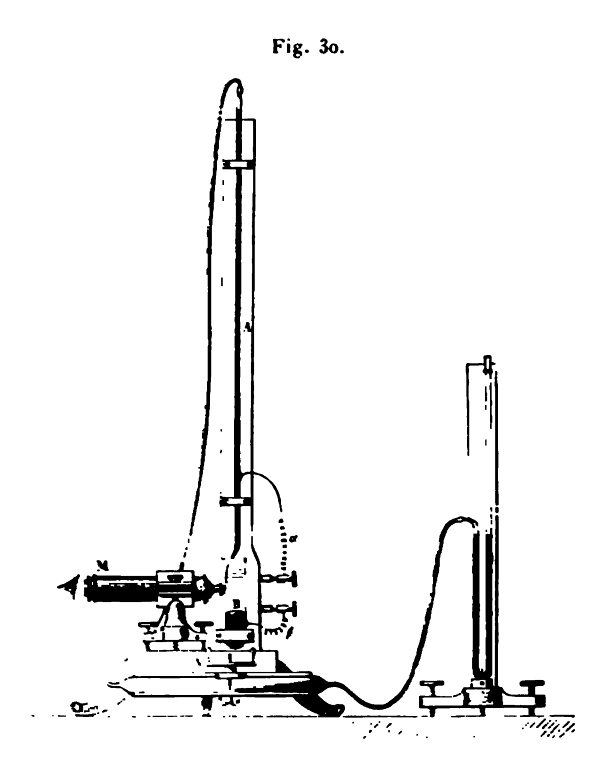
ÉLECTROCAPILLARITÉ.

Vers 1875, M. Lippmann a établi une relation entre les phénomènes capillaires qui se produisent à la surface de contact du mercure et d'un électrolyte, et la polarisation électrique de cette surface. Il a ouvert ainsi une nouvelle branche de l'électricité, à laquelle on a donné le nom d'*électrocapillarité*. Les recherches de M. Lippmann l'ont conduit à l'invention d'un instrument, l'*électromètre capillaire*, qui permet d'établir commodément la première loi de l'électrocapillarité. Aussi commencerons-nous par la description de cet instrument.

1. Électromètre capillaire. — Cet appareil se compose d'un tube de verre A (*fig.* 30) effilé en une pointe extrêmement fine en bas, contenant du mercure et, le plus souvent, dressé verticalement. Grâce à la pression capillaire, le mercure peut s'élever dans le tube, ouvert à sa partie supérieure, à une hauteur de 60^{cm} à 80^{cm}, sans qu'il s'écoule par la pointe effilée. Cette pointe plonge dans un large tube (*cuvette*) B, contenant au fond une couche de mercure surmontée d'un électrolyte, qui, dans l'emploi de l'instrument comme électromètre, est de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. Cet électrolyte baigne la pointe effilée et remplit le canal capillaire qu'elle contient jusqu'au mercure; de cette façon, le mercure du tube et celui de la cuvette sont réunis par l'électrolyte. Dans chacun de ces deux mercures trempe un fil de platine, qui traverse le verre; ces fils α et β aboutissent à deux bornes isolées et servent à établir les communications électriques. La partie supérieure du tube de verre communique par un tube de caoutchouc avec un appareil de compression, par exemple avec une poire de caoutchouc, qu'on peut comprimer avec

une presse à vis V. Un manomètre à air libre fait connaître l'excès de pression produit à la partie supérieure du mercure contenu dans le tube. Enfin, un microscope M, muni d'un réticule oculaire, com-

Fig. 30.



posé seulement d'un fil horizontal, ou mieux, pourvu d'un micromètre oculaire, permet de voir et de repérer la position du ménisque mercuriel dans le canal capillaire. Des vis calantes, ou tout autre dispositif, rendent possible un léger déplacement vertical du microscope pour un réglage.

Le canal capillaire étant extrêmement fin, l'électrolyte mouillant parfaitement le verre, et formant même une gaine entre le mercure et le verre, la surface terminale du mercure contenu dans ce canal est un ménisque presque exactement hémisphérique. En désignant par p la pression capillaire, par A la constante capillaire du contact mercure électrolyte, et enfin par R le rayon de la section du canal à l'endroit où se trouve le ménisque, on a donc, en vertu de la formule de

Laplace,

$$p = \frac{2A}{R}. \tag{1}$$

D'autre part, cette pression capillaire p fait équilibre à la pression hydrostatique produite par la colonne mercurielle de hauteur h, augmentée, s'il y a lieu, de la différence h' du mercure dans les deux branches du manomètre à air libre. En posant, pour abréger, $H = h + h'$, en désignant par D la densité du mercure et par g l'intensité de la pesanteur, on a donc $p = HDg$; d'où

$$HDg = \frac{2A}{R}. \tag{2}$$

2. La constante capillaire dépend de la polarisation. — Si l'on fait communiquer par un fil métallique les deux bornes de l'électromètre capillaire, de façon que les deux mercures soient au même potentiel, on constate que le mercure est très mobile à la moindre variation de pression; pour une pression fixe, il prend une position bien déterminée dans le tube. Supposons d'abord que, dans ces conditions, la partie supérieure du mercure dans le tube soit soumise à la pression atmosphérique ($h' = 0$); amenons l'image du ménisque à être tangente au fil du réticule ou au trait médian du micromètre oculaire, en élevant ou abaissant convenablement le microscope au moyen des vis de réglage, et laissons invariable ensuite la position de celui-ci. Toutes les fois que l'image du ménisque sera vue dans cette position, il occupera la même place dans le canal capillaire, et nous dirons, pour abréger, qu'il est *au zéro*.

Si l'on introduit dans le circuit réunissant les deux bornes de l'électromètre une force électromotrice insuffisante pour que l'électrolyse visible ait lieu, il se produira une polarisation du ménisque mercuriel, qui forme l'une des électrodes. Mais la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte est trop faible pour polariser d'une façon appréciable l'autre électrode de mercure, placée au fond de la cuvette, dont la surface est environ un million de fois plus grande; la même quantité d'électricité traversant à la fois les deux électrodes, par unité de surface la quantité d'électricité n'est pour la large électrode que la millionième partie de ce qu'elle est pour la petite : pratiquement la large électrode ne se polarise pas, pendant que la petite se polarise.

Or, on constate que le ménisque ainsi polarisé se déplace dans le tube capillaire : *si ce ménisque est cathode, il monte dans le tube ; s'il est anode, il descend.*

Dans le premier cas, il faut augmenter la pression au sommet de la colonne mercurielle pour ramener le ménisque au zéro. D'après la relation (2) du paragraphe précédent, R ayant repris la même valeur et H ayant augmenté, on voit que A a augmenté : *en polarisant comme cathode la surface de séparation du mercure et d'un électrolyte, la constante capillaire augmente.*

Dans le second cas, il faut, au contraire, diminuer la pression au sommet de la colonne mercurielle pour ramener la colonne au zéro : *en polarisant comme anode la surface de séparation du mercure et d'un électrolyte, la constante capillaire diminue.*

On s'explique alors aisément le premier phénomène observé, le déplacement du ménisque dans le tube par le fait de la polarisation, en remarquant que le canal capillaire est légèrement conique, son diamètre 2R allant en augmentant de bas en haut. Si l'on polarise le ménisque comme cathode, la constante capillaire augmente, ce qui soulève la colonne mercurielle, jusqu'à ce que l'augmentation de R vienne compenser l'augmentation de A, et que la relation d'équilibre (2) soit de nouveau satisfaite. Remarquons que H diminue bien un peu par suite de la montée du ménisque, mais il diminue d'une façon assez faible pour que le produit HR aille néanmoins en augmentant. De même, lorsqu'on polarise comme anode le ménisque, la constante capillaire diminuant, le ménisque s'abaisse jusqu'à ce que la diminution de HR, qui en résulte, compense la diminution de A, et que la relation (2) soit satisfaite.

3. **Fonction capillaire.** — La valeur de la constante capillaire est une fonction de la valeur de la polarisation (*fonction capillaire*). L'étude de cette fonction peut se faire aisément avec l'électromètre capillaire, en prenant pour produire la force électromotrice intercalée entre les bornes un dispositif permettant de faire varier cette force électromotrice, soit par degrés continus, soit par degrés suffisamment rapprochés. Par exemple, les dispositifs indiqués Liv. II, Chap. VI, n° 29, où la force électromotrice est fournie par la différence de potentiel aux deux extrémités d'une résistance variable à volonté, mais parcourue par un courant constant, conviennent parfaitement. La

force électromotrice employée e, connue par le dispositif même (*voir* Liv. II, Chap. VI, n° 29), est égale à la polarisation du ménisque qu'elle produit, puisque la polarisation de la large électrode est négligeable; elle représente, d'après la définition même de la valeur de la polarisation, la quantité dont a varié la différence de potentiel entre le mercure du ménisque et le liquide électrolytique ([1]).

L'étude de la constante capillaire, quand le ménisque mercuriel est pris comme anode, montre que la constante capillaire diminue de plus en plus lorsque la polarisation augmente. Mais elle ne peut être faite que pour de très faibles polarisations, car l'expérience est arrêtée bientôt par l'électrolyse, donnant naissance à un sel de mercure par le transport du radical acide sur le ménisque. C'est ainsi que, dans le cas de l'acide sulfurique ou d'un sulfate, le sulfate de mercure qui se produit alors cristallise, bouche le tube, et met ainsi fin à l'expérience.

Mais, dans le cas où l'on polarise le ménisque comme cathode, on peut employer des polarisations beaucoup plus fortes avant que le dégagement du produit de l'électrolyse (hydrogène dans le cas des acides ou des sels alcalins) vienne mettre fin à l'expérience. On peut construire ainsi une courbe, ou dresser une Table où vis-à-vis de la valeur de la force électromotrice employée e, c'est-à-dire de la polarisation produite, on inscrit la différence de niveau h' du mercure dans le manomètre mesurant l'excès de pression nécessaire pour ramener le ménisque au zéro. En appliquant la relation (2) du n° 1, 1° au cas où il n'y a pas polarisation ($H = h$), 2° au cas de la polarisation ($H = h + h'$), il vient

$$A = \frac{1}{2} h \mathrm{RD} g, \qquad A' = \frac{1}{2}(h + h')\mathrm{RD} g, \qquad \text{d'où} \qquad A' - A = \frac{1}{2} h' \mathrm{RD} g.$$

La variation $A' - A$ de la constante capillaire est proportionnelle à la hauteur h' qui sépare les niveaux du mercure dans les deux branches du manomètre.

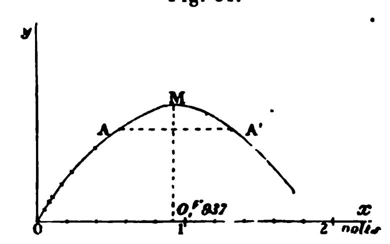
La courbe représentative du phénomène (*fig.* 31) (polarisation en

---

([1]) Pour rendre ce point fondamental encore plus net, si c'est nécessaire, remarquons que la différence de potentiel entre les deux mercures est égale à e, puisqu'il y a équilibre; e est donc aussi la quantité dont a varié par polarisation la différence de potentiel entre le mercure du ménisque et le liquide électrolytique, puisque, au début les deux mercures présentaient le même excès de potentiel sur l'électrolyte, et que la différence de potentiel entre le large mercure et l'électrolyte n'a pas varié.

abscisse, variation de la constante capillaire en ordonnée) se compose d'une partie ascendante ayant grossièrement la forme d'une parabole du second degré; la courbe présente un maximum d'ordonnée et s'abaisse ensuite. La partie descendante ne peut être étudiée bien loin,

Fig. 31.



à cause de l'apparition de l'hydrogène dans le tube capillaire, qui vient mettre fin à l'expérience.

Ainsi, et c'est là le point le plus remarquable, la constante capillaire n'augmente pas indéfiniment avec la polarisation : elle passe par un maximum pour une certaine valeur de la polarisation et décroît ensuite pour des valeurs plus grandes. Ce point a été établi par les expériences de M. Lippmann qui, le premier, a fait l'étude de la fonction capillaire.

Depuis, un grand nombre de physiciens, parmi lesquels il convient surtout de citer M. Gouy et M. Rothé, ont étudié cette fonction. Leurs expériences ont montré que la courbe qui représente la variation de la constante capillaire en fonction de la polarisation n'est pas exactement une parabole du second degré ; la partie descendante de la courbe n'est pas symétrique de la partie ascendante par rapport à l'ordonnée maximum.

M. Rothé a étudié avec un soin extrême la force électromotrice qui correspond au maximum pour les acides sulfurique et chlorhydrique à divers degrés de concentration (1). Voici les résultats qu'il a obtenus :

(1) Pour éviter complètement la polarisation du large mercure, M. Rothé donnait à celui-ci une surface très étendue en le plaçant dans un cristallisoir; l'électrolyte qui le recouvrait communiquait par un siphon avec le même électrolyte contenu dans le large tube où plongeait la pointe capillaire. En outre, le large mercure était recouvert d'une couche de sulfate mercureux dans le cas de l'acide sulfurique, et de chlorure mercureux dans le cas de l'acide chlorhydrique, ce qui empêchait complètement la polarisation.

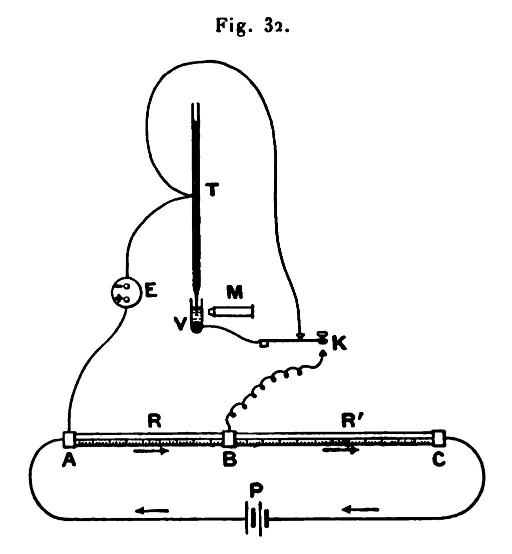
environ de 80^{cm}, une différence de potentiel de $\frac{1}{10000}$ de volt entre les bornes de l'instrument donne lieu à un déplacement visible du ménisque. En plaçant l'instrument dans un circuit où des forces électromotrices en opposition doivent s'équilibrer, on peut donc constater l'égalité des deux forces électromotrices opposées à $\frac{1}{10000}$ de volt près.

Nous avons donné un exemple important de cet usage à propos de la mesure des forces électromotrices (Liv. II, Chap. VI, n° **29**).

Quelques précautions sont à prendre dans l'emploi de cet instrument.

Il est bon, et même presque indispensable, de réunir les deux bornes de l'instrument par une clef de Morse K (*fig.* 32), qui fait communiquer

Fig. 32.



métalliquement les deux bornes, et fournit ainsi le zéro de l'instrument, lorsque la clef est dans sa position normale. En abaissant la clef, on introduit l'électromètre dans le circuit contenant les forces électromotrices opposées, comme la figure 32 suffit à le faire comprendre.

Si la compensation est loin d'être établie entre la force électromotrice fixe et la force électromotrice variable qu'on lui a opposée, il faut donner un simple choc sur la clef, de façon à ne fermer le circuit sur l'électromètre que pendant un temps extrêmement court;

on voit néanmoins dans quel sens se fait le déplacement de la colonne et, par conséquent, dans quel sens on doit agir sur la force électromotrice variable pour se rapprocher de l'égalité; mais on évite ainsi l'électrolyse visible, qui donne dans le canal capillaire, soit de l'hydrogène, soit des cristaux de sulfate de mercure. Ces derniers produits sont difficiles à chasser du tube capillaire; aussi doit-on éviter, quand on le peut, de prendre le ménisque capillaire comme anode.

C'est pour la même raison qu'il est bon, lorsqu'on ne se sert pas de l'instrument, de réunir les deux bornes par une pile de force électromotrice d'environ $\frac{1}{2}$ volt, dont le pôle négatif communique avec le mercure capillaire. On évite ainsi, par suite de la polarisation cathodique, l'oxydation et la sulfatation du mercure capillaire : l'instrument reste indéfiniment en bon état.

Pour avoir un zéro parfaitement fixe, il est nécessaire d'empêcher toute polarisation du grand mercure. Le meilleur procédé est d'opérer comme l'a indiqué M. Rothé, en recouvrant le large mercure d'une couche de sulfate mercureux.

Dans l'emploi de l'instrument comme appareil de zéro, le manomètre est inutile, ainsi que la poire de caoutchouc servant à produire une augmentation de pression. Un tube en caoutchouc aboutissant à la partie supérieure du tube, et par lequel on peut souffler ou aspirer avec la bouche, suffit à produire au sommet de la colonne mercurielle une variation de pression momentanée, positive ou négative. Celle-ci est nécessaire souvent pour déplacer le ménisque, renouveler la surface de mercure, en produisant un léger écoulement par la pointe, et mouiller le canal capillaire sur une certaine longueur. On doit toujours faire une légère aspiration avant de commencer une série de mesures pour s'assurer que le ménisque est bien mobile.

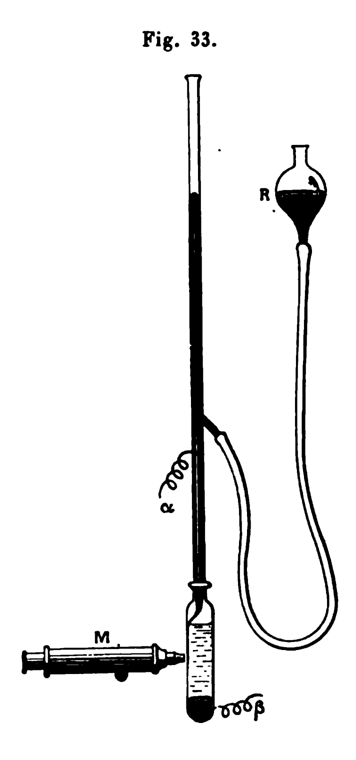
Enfin, il est très commode d'avoir un récipient contenant du mercure R (*fig.* 33) communiquant par un tube de caoutchouc avec le tube, et pouvant se fixer à diverses hauteurs, pour faire varier le niveau du mercure dans le tube et, par suite, la position du zéro. On peut choisir facilement ainsi un point où la sensibilité soit très grande [1]. Ce perfectionnement est dû à M. Limb.

---

[1] Dans la formule (2) du n° 1, le premier membre reste sensiblement constant pour une faible variation de la différence de potentiel; par conséquent, la variation

Un des grands avantages de l'électromètre capillaire est d'être apériodique : à cause des frottements, c'est le plus souvent sans oscillation que le ménisque passe d'une position à l'autre, quand la diffé-

Fig. 33.



rence de potentiel varie. Cela donne une grande rapidité et une grande sécurité aux mesures.

Nous avons cru bon de nous étendre un peu sur les précautions à

---

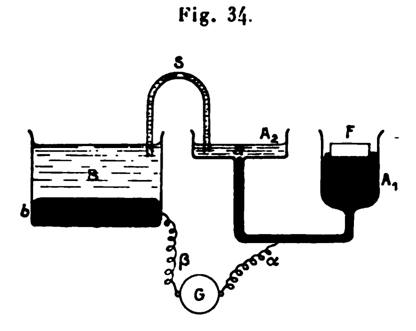
relative de R est égale en valeur absolue à la variation relative de A. Plus le canal se rapproche de la forme cylindrique, plus est faible la variation de R par unité de longueur du canal, plus sera grand le déplacement du ménisque pour une même variation de la constante capillaire. Or, le canal est forcément irrégulier. Souvent même il présente des rétrécissements subits, invisibles au microscope, mais suffisants pour arrêter le ménisque, et ôter toute sensibilité à l'instrument si le ménisque s'arrête à cet endroit. De là la nécessité de bien choisir la position prise pour zéro : il faut qu'en passant d'une différence de potentiel nulle à une différence de $\frac{1}{1000}$ de volt entre les bornes, dans un sens ou dans l'autre, le ménisque se déplace d'une quantité visible.

prendre dans l'emploi de cet excellent instrument, dont l'usage, quoique assez répandu, ne l'est pas encore autant qu'il devrait l'être.

5. Force électromotrice due à la variation de surface d'une électrode mercurielle. — M. Lippmann a découvert un second phénomène, réciproque, en quelque sorte, de celui que nous venons de décrire. Il a montré, par expérience, que si, après avoir réuni par le fil d'un galvanomètre deux électrodes de mercure baignées par un électrolyte, on vient à faire varier l'étendue de la surface de contact d'une des électrodes et de l'électrolyte, il se produit dans le fil un courant électrique, qui dure autant que la variation de surface. Le courant électrique ainsi produit va de l'électrode invariable à l'électrode variable à travers le galvanomètre quand celle-ci augmente de surface, en sens inverse quand elle diminue de surface.

On peut, pour répéter commodément cette expérience de M. Lippmann, employer le dispositif suivant, dont M. Pellat s'est servi dans quelques expériences que nous verrons plus loin. Un tube de verre deux fois recourbé s'évase en un réservoir en A_1 (*fig.* 34), et s'évase

Fig. 34.

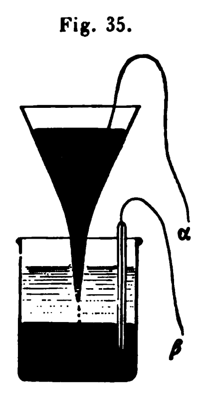


aussi, mais très brusquement, à son autre extrémité en un second vase A_2. Ce tube et le vase A_1 renferment du mercure. Un disque de bois formant flotteur F repose sur le mercure du vase A_1. On règle la quantité de mercure de façon que celui-ci arrive en a à l'endroit où le tube s'évase brusquement. Le vase A_2 contient un électrolyte qui, par un siphon S, communique avec l'électrolyte d'un large vase B. Au fond de ce vase se trouve une couche de mercure formant la seconde électrode b. Enfin, deux fils de platine α et β permettent de relier les deux mercures aux deux bornes d'un galvanomètre G.

Si l'on appuie légèrement sur le flotteur F, l'électrode *a* augmente de surface, et l'on voit aussitôt dévier le galvanomètre; toute déviation cesse quand on cesse de faire varier l'étendue de la surface de contact. En laissant ensuite le flotteur reprendre sa première position, l'électrode *a* revient à sa première étendue, et l'on voit dévier en sens inverse le galvanomètre.

M. Lippmann a obtenu un courant continu par ce phénomène au moyen du dispositif très simple que voici. Un entonnoir à pointe effilée (*fig.* 35) contient du mercure, qui s'écoule par cette pointe

Fig. 35.



en un filet se résolvant en gouttelettes au milieu d'un électrolyte; au fond du vase qui contient celui-ci se trouve une couche de mercure. Un fil de platine β, protégé par un tube de verre du contact avec l'électrolyte, plonge dans le mercure du fond du vase. Un autre fil de platine α plonge dans le mercure de l'entonnoir. En réunissant par un galvanomètre ces deux fils, on obtient une déviation permanente de celui-ci, indiquant l'existence d'un courant constant traversant le galvanomètre dans le sens de β vers α.

On a ainsi un électromoteur fondé sur les phénomènes électrocapillaires. L'énergie électrique qu'il fournit est due évidemment au travail des forces de pesanteur. Nous donnerons un peu plus loin l'explication de son fonctionnement.

Si les deux fils α et β de l'appareil de la figure 34 sont réunis aux deux bornes d'un électromètre, par exemple de l'électromètre capillaire, en appuyant sur le flotteur F de façon à augmenter la surface

de l'électrode *a*, on constate une déviation de l'électromètre. Celle-ci montre que le potentiel du mercure *a* est devenu inférieur à celui du mercure *b*. Ce serait l'inverse, si, après avoir égalisé les potentiels des deux mercures, et les avoir isolés à nouveau, on diminuait la surface de l'électrode *a*.

Cette expérience fait comprendre immédiatement le mouvement électrique qui se produit si les deux mercures sont réunis par un fil conducteur.

Le phénomène que nous venons d'exposer a donné à M. Lippmann l'explication d'un fait assez bizarre qui se produit dans l'électromètre capillaire. Le ménisque, qui est très mobile quand les deux bornes, et par conséquent les deux mercures, sont réunis par un conducteur, semble avoir perdu toute mobilité quand les deux bornes sont isolées : il faut exercer une pression très forte sur la partie supérieure de la colonne mercurielle pour faire légèrement bouger le ménisque. Cela tient à ce qu'en exerçant la pression on déforme un peu le ménisque dans le sens qui augmente la surface de contact; il en résulte, d'après ce qui précède, que son potentiel diminue et, par conséquent, qu'il se trouve dans le même état de polarisation que s'il avait été pris comme cathode : la constante capillaire a donc augmenté. C'est cette augmentation de la constante capillaire qui s'oppose à la descente du ménisque. Même explication, en sens inverse, dans le cas où l'on procède par diminution de pression.

C'est précisément en cherchant l'explication de l'absence de mobilité du ménisque, lorsqu'il est isolé, que M. Lippmann a été amené à découvrir le phénomène que nous venons d'indiquer.

6. De la couche électrique double dans les phénomènes de polarisation. — Helmholtz a introduit l'idée de la couche électrique double dans les phénomènes de polarisation, et a expliqué ainsi, en particulier, le phénomène que nous venons de décrire.

Nous rappelons que deux conducteurs de nature différente étant au contact présentent, en général, de part et d'autre de la surface de contact, une couche électrique positive sur l'un des corps, négative sur l'autre (Liv. I, Chap. I, n° 16); ces deux couches, d'une épaisseur et d'une distance extrêmement faibles, ont une densité superficielle uniforme, et de même valeur absolue pour les deux couches (*densité*

de la couche double). Une différence de potentiel existe ei deux conducteurs quand la densité de la couche double n' nulle, le conducteur au plus haut potentiel ayant la couche] (Liv. I, Chap. II, n° 10). Si la couche double est nulle, le conducteurs ont le même potentiel et réciproquement.

Lorsqu'une électrode de mercure, en contact avec un élec n'est pas polarisée, la couche double a une densité constante, téristique de la différence de potentiel constante entre le mer l'électrolyte. Si l'électrode est polarisée, la différence de p(entre le mercure et l'électrolyte étant modifiée, il en est de m la densité de la couche double. D'après les travaux de M. (Chap. III, n° 13), puisque ce sont toujours les ions qui trans] l'électricité, même dans le cas d'électrolyse non visible, admettre qu'en polarisant comme cathode l'électrode mercurie sont des ions positivement électrisés qui viennent modifier p: présence la densité électrique de la couche correspondant à l'é lyte, tandis qu'une égale quantité d'électricité négative est ap par le circuit conducteur communiquant avec le mercure pour fier d'autant la valeur de la densité de la couche électrique d cure. Il en est de même dans le cas où l'électrode est polarisée anode, sauf le renversement du signe des charges électriques tées, la charge négative étant fournie par les ions négatifs à la électrique de l'électrolyte.

Principalement d'après les travaux de M. Rothé (Chap. III, nous savons aujourd'hui que quelques-uns de ces ions traver surface de séparation, passent dans le mercure en perdant leur électrique; mais ce passage est relativement lent (il produit en la dépolarisation spontanée), de façon que le premier effet de l risation est de faire varier la densité de la couche double : c'es correspondant au premier palier de la courbe de la figure expériences de M. Rothé; la longueur de ce palier, étant prop nelle à l'étendue de la surface de contact du mercure et de l'é lyte, caractérise bien un phénomène de surface. Dans ce qui va nous ne considérerons que ce qui se passe à l'instant qui suit dification, de façon à pouvoir négliger le passage des ions à la surface de contact; dans ces conditions le phénomène de l risation peut être considéré comme réversible.

Si une électrode de mercure est isolée, et que mécaniquem

augmente la surface de contact, que va-t-il se passer? La quantité totale d'électricité de la couche électrique qui est sur le mercure va rester constante, et, par conséquent, la densité de la couche double va diminuer. Considérons d'abord le cas où, le mercure étant à un potentiel plus élevé que l'électrolyte, la couche électrique du mercure est positive. Après accroissement de surface, la densité de cette couche positive ayant diminué, l'état de la couche double est par unité de surface le même que si, à surface constante, l'électrode avait été polarisée comme cathode. Si, au contraire, le mercure est à un potentiel inférieur à celui de l'électrolyte, si sa couche électrique est négative, le même raisonnement fait voir qu'après agrandissement de la surface, l'état de la couche par unité de surface sera le même que si, à surface constante, l'électrode avait été polarisée comme anode.

Or, les expériences rapportées dans le paragraphe précédent prouvent qu'avec les électrolytes acides et la plupart, sinon la totalité, des autres, l'agrandissement de la surface d'une électrode isolée produit le même résultat que si l'électrode avait été polarisée comme cathode. D'après ce qui précède, il faut en conclure que : *dans l'état non polarisé, le mercure est à un potentiel plus élevé que le liquide électrolytique.*

Ainsi, c'est une couche d'électricité positive qui se trouve sur le mercure, une couche d'électricité négative qui se trouve sur l'électrolyte. Toutes les expériences du paragraphe précédent s'expliquent alors aisément.

Dans celle qui correspond à la figure 34, lorsqu'on augmente la surface de l'électrode a, si celle-ci est isolée, elle prend un potentiel plus faible, par suite de la diminution de densité de la couche double, que celui de l'électrode b dont la surface n'a pas varié; c'est bien, comme nous l'avons vu, ce que constate l'électromètre. Si les deux électrodes a et b communiquent par le fil d'un galvanomètre, un mouvement d'électricité positive a lieu de b vers a à travers le galvanomètre, pour ramener les potentiels des deux mercures à la même valeur, pendant qu'un mouvement a lieu à travers l'électrolyte de a vers b pour les ions positifs, de b vers a pour les ions négatifs. Les deux mercures se trouvent ainsi polarisés comme cathodes, mais d'autant plus faiblement que le rapport de l'accroissement de surface de a à la surface totale de b est plus faible.

L'expérience du courant continu, correspondant à la figure 35,

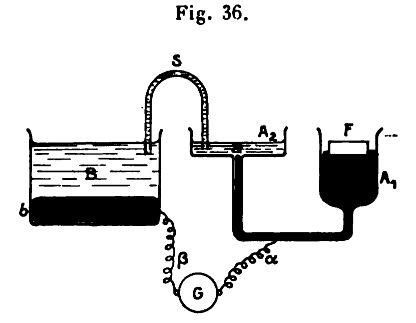
s'explique exactement de même, avec cette différence que, chaque goutte de mercure disparaissant, en arrivant sur le mercure du fond du vase, la surface totale de contact du mercure du fond éprouve ainsi une diminution, qui augmente la densité de la couche double et compense ainsi la polarisation des deux mercures due au grossissement de cette goutte lors de sa formation à la pointe effilée de l'entonnoir; en moyenne les deux mercures ne se polarisent pas.

Remarquons, au point de vue de la source d'énergie de cet électromoteur, que ce n'est que le travail effectué par les forces de pesanteur lors du grossissement de la goutte, et encore seulement une fraction de ce travail, qui est convertie en énergie électrique. Tout le travail de la pesanteur sur la goutte de mercure pendant son voyage à travers l'électrolyte est uniquemeut converti en chaleur par frottement ou choc.

7. **Relation entre les grandeurs électrocapillaires.** — M. Lippmann, en appliquant les lois de la Thermodynamique, a établi une relation importante entre les grandeurs électrocapillaires. Nous allons reproduire le raisonnement de M. Lippmann, en le modifiant un peu pour tenir compte des travaux faits depuis, et pour le mettre en harmonie avec le mode d'application du principe de Carnot adopté dans tout cet Ouvrage, quand la transformation est isotherme.

Considérons comme système celui représenté par la figure 32, dans lequel nous remplaçons le galvanomètre par l'anneau d'une machine Gramme G à aimant permanent et sans frottement (*fig.* 36). Nous

Fig. 36.



supposerons la surface de contact de l'électrode b infiniment large vis-à-vis de la surface de a, pour que la polarisation de b soit con-

tamment nulle, quels que soient les emprunts d'électricité faits à b par a, c'est-à-dire pour que l'excès de potentiel V_0 de b sur l'électrolyte soit invariable. Pour fixer les idées, considérons le cas où a est polarisé comme cathode, et soit V l'excès de potentiel du mercure a sur l'électrolyte. Soit p la valeur de la polarisation ; cette quantité p, négative ici, représente, par conséquent, l'excès de potentiel du mercure a sur le mercure b non polarisé

(1) $$p = V - V_0.$$

Ce voltamètre polarisé tend à faire circuler l'électricité de b vers a à travers la machine Gramme ; nous considérerons les quantités d'électricité circulant dans ce sens comme positives et celles qui circulent en sens inverse comme négatives.

Nous allons supposer que l'anneau de la machine Gramme tourne constamment avec une vitesse infiniment voisine de celle qui donne à la machine une force électromotrice E égale à $V_0 - V$ et de sens opposé, de façon qu'il ne se produise que des courants infiniment faibles. Nous supposerons aussi que les transformations sont assez rapides pour que la polarisation physique (modification de la couche double) varie seule, sans que le passage des ions à travers la surface de séparation du mercure a et de l'électrolyte ait le temps de se produire et d'altérer chimiquement le métal liquide. Dans ces conditions, les phénomènes dont le système est le siège sont réversibles. Nous les supposerons, en outre, isothermes, des sources calorifiques extérieures fournissant ou retirant la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir constante la température. Les transformations étant alors simples, réversibles et isothermes, la différentielle du travail des forces extérieures agissant sur le système est une différentielle exacte. Pour évaluer ce travail, nous prendrons comme variables indépendantes : 1° l'étendue S de la surface de contact du mercure a et de l'électrolyte, que nous pouvons faire varier à notre guise en appuyant plus ou moins sur le flotteur F ; 2° la polarisation p de l'électrode a, que nous pouvons faire varier à notre gré en modifiant la vitesse de rotation de l'anneau de la machine Gramme.

Évaluons le travail des forces extérieures. En appelant A la valeur de la constante capillaire en a, il résulte de la définition même de cette grandeur que, si la surface de contact en a varie de dS, la force extérieure qui produit cette variation (pression du doigt sur le flot-

teur F) accomplit un travail égal à $A\,dS$. D'autre part, si nous faisons passer une quantité d'électricité dm dans le sens positif à travers la machine Gramme, c'est-à-dire dans le sens inverse de celui où la force électromotrice d'induction de l'anneau Gramme commande le mouvement de l'électricité, la machine fonctionne comme moteur (en soulevant un poids, par exemple) et fournit un travail qui, à un infiniment petit du second ordre près, est $(V_0 - V)\,dm = -p\,dm$. Le travail de la force extérieure agissant sur l'anneau est donc négatif et égal à $p\,dm$. Si l'on fait simultanément les deux transformations (dS, dm), le travail des forces extérieures $d\mathfrak{T}$ est

$$d\mathfrak{T} = A\,dS + p\,dm. \tag{2}$$

Évaluons dm. En appelant X la charge par unité de surface du mercure en a (positive si X est positif), c'est-à-dire la densité de la couche double, la quantité m d'électricité de cette couche portée par le mercure est donnée par

$$m = XS. \tag{3}$$

Comme nous supposons les variations assez rapides pour que la polarisation physique seule soit modifiée, il ne passe aucun ion à travers la surface de séparation du mercure a et de l'électrolyte et, par conséquent, aucune quantité d'électricité ne peut traverser cette surface; la variation de la charge m se fait donc uniquement par le passage de l'électricité de b vers a à travers la machine Gramme; il en résulte que la quantité dm qui figure dans la relation (2) est la différentielle de la quantité m qui figure dans la relation (3); on a donc

$$dm = X\,dS + S\frac{dX}{dp}\,dp. \tag{4}$$

En portant dans (2) cette valeur de dm, il vient

$$d\mathfrak{T} = (A + pX)\,dS + Sp\frac{dX}{dp}\,dp. \tag{5}$$

Écrivons que $d\mathfrak{T}$ est une différentielle exacte; il vient, en remarquant que X n'est pas fonction de S, et que A ne dépend aussi que de p,

$$\frac{dA}{dp} + X + p\frac{dX}{dp} = p\frac{dX}{dp}; \tag{6}$$

d'où

$$X = -\frac{dA}{dp}. \tag{7}$$

Telle est la relation établie par M. Lippmann.

Pour pouvoir en faire l'application il faudrait, en toute rigueur, connaître comment la constante capillaire A varie en fonction de la polarisation physique p. Malheureusement, l'expérience ne permet de déterminer les variations de A qu'en fonction de la polarisation totale, comprenant la polarisation physique et la polarisation d'ordre chimique, nettement mise en évidence par les expériences de M. Rothé. Mais on peut faire, à cet égard, la remarque suivante : il est possible que la valeur de la constante capillaire, pour une même polarisation physique p, soit peu modifiée par l'altération qu'éprouve le mercure en se souillant du métal de l'électrolyte. Dans ce cas, la variation de A avec la polarisation physique p sera sensiblement la même que sa variation avec la polarisation totale, et le second membre de la relation (7) serait encore bien donné par l'étude de la fonction capillaire. Nous allons voir, en effet, dans le paragraphe suivant que les principales conclusions de la relation (7) sont bien vérifiées par l'expérience.

8. **Vérification expérimentale de la théorie précédente.** — Discutons la relation (7) du paragraphe précédent, en admettant que la dérivée $\frac{dA}{dp}$ peut se déduire de la constante capillaire A en fonction de la polarisation totale.

Pour de faibles valeurs de la polarisation, $\frac{dA}{dp}$ est négatif, car si, à partir de $p = 0$, on donne à p des valeurs positives, c'est-à-dire si le mercure est polarisé comme anode, A diminue, ainsi que nous l'avons vu, ou si, à partir de $p = 0$, on polarise le mercure comme cathode (dp négatif), A augmente. Il en résulte d'après (7) que X est positif, c'est-à-dire que la partie positive de la couche double est sur le mercure, pour une polarisation nulle ou faible. C'est bien ce que nous avions trouvé déjà autrement (n° 6).

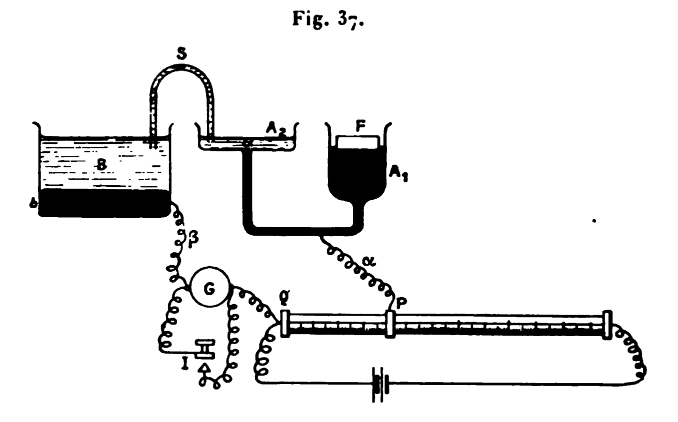
Mais si, le mercure étant polarisé comme cathode, la polarisation augmente de plus en plus en valeur absolue, $\frac{dA}{dp}$ diminue en valeur

absolue, devient nul quand la constante capillaire A passe par sa valeur maximum, et change de signe pour une valeur encore plus grande de la polarisation. D'après (7), la couche double aurait donc une densité qui diminuerait, à mesure que la valeur absolue de la polarisation augmenterait, deviendrait nulle pour la valeur maximum de la constante capillaire, et changerait de signe au delà, c'est-à-dire que la couche double serait alors renversée, la partie positive se trouvant sur l'électrolyte et la partie négative sur le métal liquide.

M. A. König et, un peu après, M. Pellat, qui n'avait pas eu connaissance des expériences de celui-ci, ont vérifié expérimentalement l'exactitude des conséquences de la relation (7).

La disposition expérimentale que ce dernier auteur a employée est celle décrite n° 5, correspondant à la figure 34, avec, dans le circuit $\alpha G \beta$, qui comprend le galvanomètre, un appareil destiné à polariser l'électrode mercurielle *a* comme cathode (*fig.* 37). C'était

Fig. 37.



le système de compensation décrit (Liv. II, Chap. VI, n° 29), qui fournit, aux extrémités P et Q d'une résistance variable parcourue par un courant constant, une différence de potentiel connue et variable à volonté.

On donnait une polarisation déterminée à la cathode *a*, en mettant le galvanomètre hors circuit par un shunt sans résistance I; puis, après avoir mis le galvanomètre dans le circuit, on appuyait légèrement sur le flotteur F pour accroître la surface de contact de l'électrode *a* et de l'électrolyte; il en résultait, en général, comme nous l'avons vu (n° 5), une déviation du galvanomètre ($\Delta m = X \Delta S$).

On trouve ainsi qu'à mesure que la polarisation du petit mercure pris comme cathode croît en valeur absolue à partir de zéro, la déviation, pour une même pression sur le flotteur, diminue. Pour une polarisation de 0,97 volt, dans le cas de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la déviation est nulle, et, pour une polarisation plus grande, la déviation change de signe, indiquant que la couche double est renversée. Or, le même liquide électrolytique dans un électromètre capillaire donne le maximum de la constante capillaire pour la même valeur de la polarisation 0,97 volt, comme le veut la relation (7).

Cette vérification paraît montrer que la fonction qui représente la constante capillaire quand la polarisation totale varie est la même que si la polarisation physique variait seule; autrement dit, la constante capillaire varie surtout avec la densité de la couche double et paraît peu influencée par les altérations chimiques que produit le phénomène de la polarisation.

9. Généralité des phénomènes électrocapillaires. — Dans tout ce qui précède, nous avons considéré seulement le cas où l'électrode était formée de mercure. Mais les phénomènes électrocapillaires se produisent, avec les mêmes lois générales, quand au mercure on substitue un autre métal liquide tel, par exemple, qu'un amalgame liquide de zinc ou de cuivre.

M. Krouchkoll a montré, en outre, vers 1884, qu'on observe encore des phénomènes analogues au contact d'un électrolyte et d'un autre liquide non miscible avec le précédent, rendu plus ou moins conducteur par de faibles quantités d'un sel ou d'un acide dissous. Par exemple, on observe des phénomènes électrocapillaires au contact d'une solution aqueuse d'un sel et d'une solution dans l'éther du même sel ou d'un autre sel.

Les phénomènes électrocapillaires ont donc une grande généralité.

10. Application des lois de l'électrocapillarité. — Les lois de l'électrocapillarité permettent d'expliquer quelques phénomènes, connus avant la découverte de ces lois, et qui avaient intrigué les physiciens. En voici un, par exemple :

Si l'on place dans une dissolution acide une large goutte de mercure, et qu'on trempe dans l'électrolyte deux lames de platine communiquant avec les pôles d'une pile, on voit le mercure éprouver

des mouvements. Le courant électrique, en effet, traverse la goutte de mercure qui est cathode dans les parties par où entre le courant et anode dans les parties par où il sort. Les variations de la constante capillaire (ou tension superficielle) qui en résultent, augmentation d'un côté, diminution de l'autre, font comprendre les mouvements de la goutte de mercure.

C'est précisément l'étude des phénomènes de ce genre qui a fait découvrir à M. Lippmann les lois de l'électrocapillarité.

M. Lippmann a voulu montrer que les phénomènes électrocapillaires étaient capables de produire du travail mécanique et, pour cela, il a imaginé un moteur électrique original fondé sur ces phénomènes.

Celui-ci se compose de deux faisceaux de tubes de verre de 2^{mm} de diamètre, serrés par des fils de platine autour d'une tige de verre qui sert à transmettre le mouvement (*fig.* 38). Ces faisceaux plongent

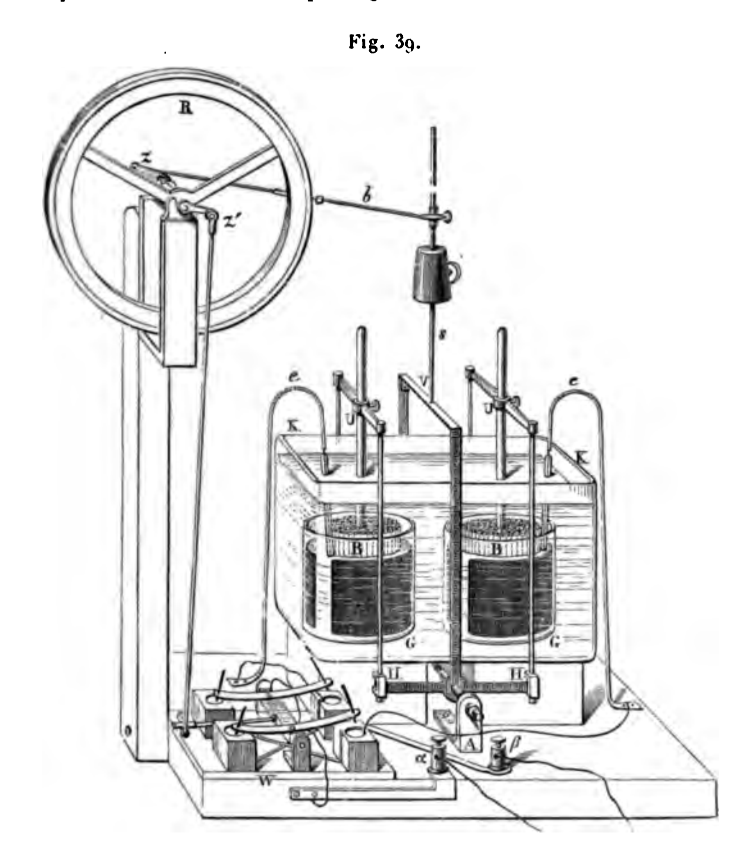
Fig. 38.



dans deux vases B, B (*fig.* 39), d'un diamètre peu supérieur à celui du faisceau, contenant du mercure recouvert par de l'eau acidulée, qui remplit aussi une grande cuve en verre K, K, dans laquelle sont immergés les vases B, B. Le mercure remplit le bas des faisceaux de tubes, dont le haut est rempli par l'eau acidulée; de cette façon, les

deux faisceaux sont soumis à une poussée supérieure à leur poids. Les tiges de verre U, U sont reliées par des doubles tiges articulées en H, H à un balancier, dont le mouvement d'oscillation peut faire tourner une roue R, par l'intermédiaire de la tige *s*, de la bielle *b* et de la manivelle *z*. Les deux mercures peuvent être mis en communication par les conducteurs protégés *e*, *e* et un commutateur W avec

Fig. 39.



les pôles d'une pile, d'une force électromotrice de 1 volt environ. Les ménisques mercuriels des tubes et des interstices entre les tubes se polarisent ainsi : ceux qui communiquent avec le pôle négatif de la pile étant cathode ont leur constante capillaire augmentée ; la pression sur la base des tubes du faisceau correspondant augmente ; un effet inverse se produit pour l'autre faisceau ; par suite de la diminution de la constante capillaire, la pression diminue sur la base des tubes du

faisceau correspondant. L'équilibre qui existait avant la communication avec la pile est donc rompu : le premier faisceau s'élève, le second s'abaisse. Ce mouvement fait basculer le balancier, et la roue commence à tourner. Mais, grâce à la manivelle z', le commutateur bascule toutes les fois que la manivelle z passe par le point mort, et intervertit les communications entre les pôles de la pile et les deux mercures; il en résulte un mouvement en sens inverse du balancier, qui entretient le mouvement de la roue dans le même sens, et ainsi de suite.

Cet appareil est aussi un électromoteur : si l'on remplace la pile par un galvanomètre et qu'on fasse tourner à la main le volant R, l'équipage du galvanomètre est dévié d'une façon permanente, indiquant l'existence d'un courant toujours de même sens. Remarquons, en effet, qu'au moment où l'un des faisceaux s'enfonce, la gaine de l'électrolyte qui existe toujours entre la colonne capillaire de mercure et les parois de verre, s'allonge par suite de l'accroissement de longueur du mercure dans l'espace capillaire. Il en résulte une augmentation de la surface de contact du mercure et de l'électrolyte, qui, d'après la seconde loi de l'électrocapillarité, abaisserait la valeur du potentiel du mercure correspondant, si celui-ci était isolé. Par un effet inverse, l'autre mercure aurait son potentiel augmenté s'il était isolé. Comme les deux mercures sont réunis par le fil du galvanomètre, il en résulte un courant dans ce fil allant du mercure dont le faisceau s'élève au mercure dont le faisceau s'abaisse à travers le galvanomètre. Si le commutateur n'existait pas, le mouvement d'oscillation des faisceaux donnerait donc lieu à un courant alternatif dans le fil; mais, grâce au commutateur, qui intervertit les communications au moment du changement de sens, le courant a toujours le même sens dans le galvanomètre.

On voit qu'en changeant le sens de la rotation du volant on change le sens du courant.

CHAPITRE VI.

MESURE DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL AU CONTACT.

HISTORIQUE DE LA PILE.

1. **Distinction entre les forces électromotrices de contact et les différences de potentiel au contact.** — Pendant longtemps, on a confondu la différence de potentiel au contact de deux conducteurs de natures différentes avec la force électromotrice dont ce contact est le siège; les deux expressions étaient employées indifféremment l'une pour l'autre.

Si l'on veut rester fidèle à la définition générale des forces électromotrices, fondée sur l'énergie communiquée à l'électricité qui traverse la surface de séparation (Liv. I, Chap. XI, n° 9) et à celle des différences de potentiel, fondée sur le travail de la force électrique agissant sur l'électricité qui traverse la surface de séparation (Liv. I, Chap. II, n° 10), on est forcé d'établir une distinction entre ces deux expressions, car les grandeurs qu'elles représentent sont tout à fait différentes, comme nous allons le montrer.

Menons, de part et d'autre de la surface de séparation de deux conducteurs différents en nature, deux surfaces comprenant entre elles toute la couche électrique double. Désignons par dU la variation d'énergie que ce système K ainsi délimité éprouve par le passage d'une quantité dm d'électricité; en appelant e la force électromotrice dont il est le siège, il a communiqué au milieu extérieur sous forme d'énergie du courant électrique une quantité d'énergie $e\,dm$, d'après la définition même de e; d'autre part, il a pu aussi échanger avec le milieu extérieur une autre quantité d'énergie dA, soit sous forme d'énergie calorifique (phénomène Peltier, Liv. I, Chap. XII, n° 8), soit même, dans certains cas, d'énergie radiante (piles photo-électriques). On a donc, en vertu du principe de la conservation de

l'énergie,

$$(1)\qquad dU + e\,dm - dA = 0, \qquad \text{d'où} \qquad e = -\frac{dU}{dm} + \frac{dA}{dm}.$$

Ainsi, dans le cas du contact de deux métaux, dU est nul, puisque aucune modification n'est apportée dans l'état du système K par le passage du courant électrique, si l'on a fourni une quantité d'énergie calorifique $dA = J\Pi\,dm$ pour maintenir la température constante, malgré l'effet Peltier, Π représentant le coefficient de cet effet (*loc. cit.*), et J l'équivalent mécanique de la chaleur; on a donc, dans ce cas,

$$(2)\qquad e = J\Pi.$$

Cette relation permet de calculer la force électromotrice de contact de deux métaux : elle ne dépend que de l'effet Peltier. Or les nombres qu'on trouve par cette relation (2) sont de l'ordre du millième de volt le plus souvent; les forces électromotrices de contact de deux métaux sont donc extrêmement faibles vis-à-vis du volt. Or nous allons voir que les nombres trouvés pour la différence de potentiel de deux métaux au contact sont de l'ordre de grandeur du volt : elles sont donc entièrement différentes des forces électromotrices de contact.

Dans le reste de ce Chapitre, nous ne nous occuperons plus des forces électromotrices de contact, mais seulement des différences de potentiel au contact.

2. Différence de potentiel vraie et différence de potentiel apparente entre deux conducteurs au contact. — La méthode qui a d'abord été employée pour mesurer la différence de potentiel de deux conducteurs de nature différente au contact consiste à former un condensateur dont les armatures sont formées respectivement par les deux substances conductrices considérées; en réunissant ces deux armatures par un fil formé par l'une des deux substances ou par un fil métallique de nature quelconque dans le cas où les deux substances sont des métaux, à cause de la loi de Volta, on obtient entre ces deux substances la différence de potentiel que l'on veut mesurer. Si V est alors la différence de potentiel de ces deux armatures et C la capacité du condensateur, la charge de chacune de ces armatures a

une valeur absolue M donnée par $M = CV$. La mesure de M et la mesure, ou le calcul, de C permettent de déterminer V.

Mais la quantité V ainsi mesurée représente-t-elle bien la différence de potentiel vraie des deux substances mises en contact? On n'en est pas assuré, et voici pourquoi. Il est possible que, dans un condensateur, les couches électriques en regard quittent la surface des conducteurs pour se placer sur les faces opposées du diélectrique qui sépare les armatures. C'est possible, mais non certain, pourtant [1].

Il faut donc envisager la possibilité d'un état où les couches électriques du condensateur chargé seraient non sur les armatures visibles, mais sur les faces opposées de la lame d'air qui les sépare. Dans ce cas, s'il existe une différence de potentiel au contact entre l'air et le conducteur qui forme l'armature, il faut en tenir compte dans l'évaluation de la différence de potentiel V des couches électriques du condensateur chargé. En désignant, conformément aux notations déjà employées, par $A \mid a$, l'excès positif ou négatif du potentiel de l'air où se trouve la couche électrique sur celui du conducteur A au contact ou par $a \mid A$ l'excès de potentiel du conducteur A sur l'air qui le touche ($a \mid A = - A \mid a$), on a, en représentant par A_1 et A_2 les deux conducteurs des armatures, et, d'après la définition même des symboles,

$$V = a \mid A_1 + A_1 \mid A_2 + A_2 \mid a. \tag{1}$$

On voit que, dans cette hypothèse, la différence de potentiel V qu'on peut déduire des expériences ne représente pas la différence de potentiel $A_1 \mid A_2$ des deux conducteurs étudiés mis au contact.

Quelle que soit la méthode employée pour mesurer la différence de potentiel de deux conducteurs au contact, en formant avec ceux-ci les armatures d'un condensateur à lame d'air, la grandeur mesurée V aura toujours l'expression donnée par la relation (1). Cette grandeur V, bien définie, nous l'appellerons la *différence de potentiel apparente* des deux substances conductrices A_1 et A_2 au contact.

---

[1] L'expérience de la bouteille de Leyde démontable (Liv. I, Chap. IX, n° 11), par laquelle on a cru pouvoir établir cette propriété, n'est nullement démonstrative : la surface du verre ou, d'une façon plus générale, du diélectrique employé est toujours assez conductrice pour constituer de véritables armatures. Avec un diélectrique aussi parfait que l'air, on n'est pas certain que les charges quittent les armatures pour se porter sur les faces opposées de la couche d'air.

Nous représenterons la différence de potentiel apparente par le symbole $\mathcal{A}_1 \mid \mathcal{A}_2$; on a donc

$$(2) \qquad \mathcal{A}_1 \mid \mathcal{A}_2 = a \mid A_1 + A_1 \mid A_2 + A_2 \mid a.$$

Ainsi la différence de potentiel apparente au contact $\mathcal{A}_1 \mid \mathcal{A}_2$ ne se confond avec la différence de potentiel vraie $A_1 \mid A_2$ que si les couches électriques ne se portent pas sur les faces opposées de la lame d'air, restant à la surface même des armatures, ou que si les termes $a \mid A_1$ et $a \mid A_2$ sont égaux.

Remarquons que, pour l'évaluation de la force électromotrice d'un élément de pile, les différences de potentiel apparentes au contact rendent les mêmes services que les différences de potentiel vraies. En appelant M_1 et M_2 les deux métaux des électrodes et L le liquide électrolytique de l'élément, on a en effet, d'après (2),

$$(3) \qquad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{L} &= a \mid M_1 + M_1 \mid L + L \mid a, \\ \mathfrak{L} \mid \mathfrak{M}_2 &= a \mid L + L \mid M_2 + M_2 \mid a, \\ \mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_1 &= a \mid M_2 + M_2 \mid M_1 + M_1 \mid a; \end{aligned}\right.$$

d'où, en ajoutant membre à membre et en supprimant dans le second membre la somme des termes égaux et de signes contraires,

$$(4) \qquad \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{L} + \mathfrak{L} \mid \mathfrak{M}_2 + \mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_1 = M_1 \mid L + L \mid M_2 + M_2 \mid M_1 = E,$$

E représentant la différence de potentiel des deux pôles de la pile en circuit ouvert, c'est-à-dire sa force électromotrice (Liv. I, Chap. II, n° 13, et Chap. XI, n° 11). On voit par la relation (4) que la force électromotrice E s'exprime de la même façon au moyen des différences de potentiel apparentes et au moyen des différences de potentiel vraies.

Remarquons aussi que la loi de Volta s'applique aux différences de potentiel apparentes au contact : *la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux réunis par une chaîne de métaux quelconques à la même température est la même que si les métaux extrêmes étaient directement au contact.* En effet, cette différence de potentiel a identiquement pour expression $a \mid M_1 + M_1 \mid M_2 + M_2 \mid M_3 + \ldots + M_{n-1} \mid M_n + M_n \mid a$, ce qui, d'après la loi de Volta, est égal à $a \mid M_1 + M_1 \mid M_n + M_n \mid a$. En outre, les différences de potentiel apparentes au contact, pour une chaîne de métaux, obéissent à la même relation que les différences de poten-

tiel vraies. On a, en effet, identiquement

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_2 &= a \mid M_1 + M_1 \mid M_2 + M_2 \mid a,\\
\mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_3 &= a \mid M_2 + M_2 \mid M_3 + M_3 \mid a,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
\mathfrak{M}_{n-1} \mid \mathfrak{M}_n &= a \mid M_{n-1} + M_{n-1} \mid M_n + M_n \mid a.
\end{aligned}$$

En ajoutant membre à membre et appliquant la loi de Volta pour les différences de potentiel vraies, il vient

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_2 + \mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_3 + \ldots + \mathfrak{M}_{n-1} \mid \mathfrak{M}_n \\ &\quad = a \mid M_1 + M_1 \mid M_n + M_n \mid a = \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_n. \end{aligned} \right.$$

Il résulte de là que la connaissance des différences de potentiel apparentes des divers métaux avec un seul métal type M_1 suffit à faire connaître les différences de potentiel apparentes dans le contact des autres métaux entre eux : on a, en effet.

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_2 + \mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_3 = \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_3, \\ &\text{d'où} \\ &\mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_3 = \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_3 - \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_2. \end{aligned} \right.$$

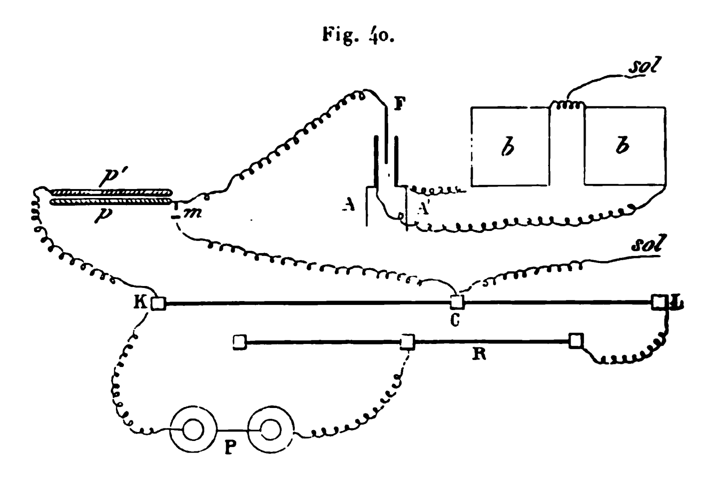
Ainsi, même si les différences de potentiel apparentes ne sont pas identiques aux différences de potentiel vraies, elles n'en constituent pas moins une grandeur intéressante à connaître. Aussi un grand nombre de physiciens se sont-ils efforcés, ou d'en mettre en évidence l'existence (Volta, Lord Kelvin, etc.), ou d'en faire la mesure (Kohlrausch, Ayrton et Perry, etc.). Nous allons exposer ici la mesure de ces grandeurs, en nous bornant à indiquer la méthode qui, dans chaque cas, a donné les résultats les plus précis. Nous nous occuperons ensuite de la mesure des différences de potentiel vraies entre deux conducteurs au contact.

3. Mesure de la différence de potentiel apparente entre deux métaux au contact. — Méthode de M. Pellat. — La méthode imaginée par M. Pellat, vers 1880, pour mesurer la différence de potentiel apparente de deux métaux au contact est une méthode de zéro, où la différence de potentiel qui fait l'objet de la recherche est compensée par une différence de potentiel variable à volonté et constamment connue.

Pour cela, les deux métaux sont pris sous forme de deux plateaux

qui, grâce à des supports convenables, sont placés vis-à-vis l'un de l'autre de façon à former un condensateur à lame d'air. Ces deux plateaux ne se touchent pas directement; chacun d'eux communique métalliquement avec les deux bornes d'un compensateur. Celui-ci est analogue à celui que nous avons décrit (Liv. I, Chap. VI, n° 29, *fig.* 204), c'est-à-dire est constitué par un fil métallique cylindrique avec un contact-curseur se déplaçant le long d'une règle graduée; le bloc de métal fixe K (*fig.* 40) auquel est soudée une des ex-

Fig. 40.



trémités du fil et le curseur C portent les deux bornes de ce compensateur.

Soit V le potentiel de la couche électrique qui recouvre l'une des armatures du condensateur; $V + a \mid M_1$ est celui du métal même du plateau correspondant; en appelant m le métal du fil du compensateur, $V + a \mid M_1 + M_1 \mid m$ est le potentiel de l'extrémité K du fil avec laquelle communique le plateau; en désignant par r la résistance du fil compris entre cette extrémité K et le curseur C, le potentiel de celui-ci est $V + a \mid M_1 + M_1 \mid m + ir$; enfin le métal M_2 du second plateau et la couche électrique qui recouvre cette armature ont respectivement pour potentiel $V + a \mid M_1 + M_1 \mid m + ir + m \mid M_2$, et $V + a \mid M_1 + M_1 \mid m + ir + m \mid M_2 + M_2 \mid a = V'$; d'où, en appliquant la loi de Volta,

$$V' - V = a \mid M_1 + M_1 \mid M_2 + M_2 \mid a + ir = \mathfrak{M}_1 \mid \mathfrak{M}_2 + ir.$$

On fait varier la position du curseur C jusqu'à ce que $V' - V$ soit

nul, c'est-à-dire jusqu'à ce que le condensateur ne soit plus chargé; on a alors

$$(1)\qquad \mathfrak{M}_1 | \mathfrak{M}_2 = -ir \quad \text{ou} \quad \mathfrak{M}_2 | \mathfrak{M}_1 = ir.$$

Afin de compléter la mesure, on met en opposition avec le compensateur un élément de pile étalon, de force électromotrice connue E, en plaçant dans le circuit un électromètre capillaire; on fait varier la position du curseur jusqu'à ce que l'électromètre soit au zéro; si r' est alors la résistance du compensateur, on a

$$(2)\qquad E = ir'.$$

De (1) et (2) on tire

$$(3)\qquad \mathfrak{M}_2 | \mathfrak{M}_1 = E\frac{r}{r'} = E\frac{l}{l'},$$

en appelant l et l' les longueurs du fil du compensateur comprises entre l'extrémité K et le curseur C nécessaires pour amener le condensateur à n'être pas chargé et pour compenser l'élément étalon, puisque, le fil étant cylindrique, les résistances sont proportionnelles aux longueurs.

Pour constater si le condensateur est chargé ou non, voici le procédé employé. Le curseur C, mis d'une façon permanente en communication avec une pièce métallique, que nous appellerons le *sol*, communique avec le plateau p par l'intermédiaire d'un contact métallique m qui, étant soulevé, laisse ce plateau isolé. Celui-ci communique d'une façon permanente avec la feuille d'or d'un électromètre de Hankel [1], dont les deux plateaux fixes sont respectivement en

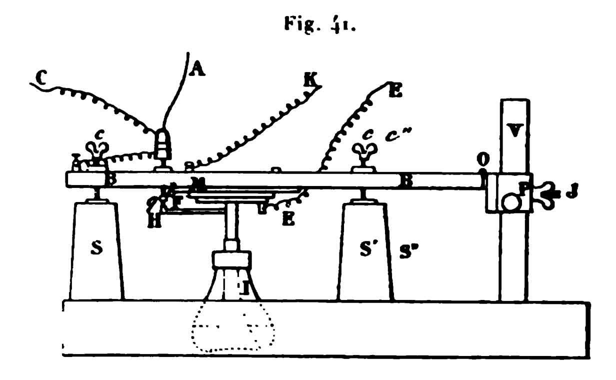
---

(1) L'électromètre de Hankel consiste simplement en une feuille d'or battu (il vaut mieux prendre une feuille d'or faux qui est un peu plus pesante) soutenue par une tige métallique portant une borne à sa partie supérieure et isolée des parois de la cage de l'instrument. Cette feuille d'or est placée à égale distance de deux plateaux en laiton, pouvant s'écarter ou se rapprocher de la feuille d'or, pour obtenir la sensibilité convenable, mais fixes pendant la durée d'une expérience; ces plateaux sont isolés des parois de l'instrument, et par des bornes communiquent avec les deux pôles d'une pile, dont le milieu est à la pièce métallique appelée sol (la cage de l'instrument, par exemple). Enfin un microscope, pourvu d'un micromètre oculaire, permet de viser la tranche de la feuille d'or pour observer son déplacement. On prend comme position de zéro celle qu'occupe la feuille d'or quand elle communique avec le sol; si à partir de cet état son potentiel vient à varier, elle se déplace en se

communication avec les deux pôles d'une pile *bb* de 100 à 200 éléments, qui a son milieu en communication avec le sol. Quand on a donné au curseur une certaine position, on soulève le contact et, par le même mouvement, on écarte ensuite les plateaux *p'* et *p* l'un de l'autre, de façon à diminuer considérablement la capacité du condensateur. Si celui-ci est chargé, une portion de la charge passe alors dans la feuille d'or de l'électromètre, et celle-ci dévie dans un sens qui dépend du signe de la charge du plateau et, par conséquent, indique dans quel sens il faut faire varier la position du curseur pour obtenir une charge nulle. On trouve ainsi, par un tâtonnement régulier, la position du curseur qui ne donne pas de déviation de la feuille d'or quand on écarte les plateaux, c'est-à-dire qui donne une charge nulle au condensateur.

Pour que la mesure ait de la sensibilité, il faut qu'une très faible différence dans le potentiel des couches électriques du condensateur produise une charge notable de celui-ci, autrement dit qu'il ait une grande capacité. On y arrive en rapprochant beaucoup l'un de l'autre les deux plateaux : un support à trois vis de réglage permet de ne donner à la couche d'air que quelques dixièmes de millimètre d'épais-

Fig. 41.



seur. (La figure 41 représente l'appareil qui a servi pour les expériences

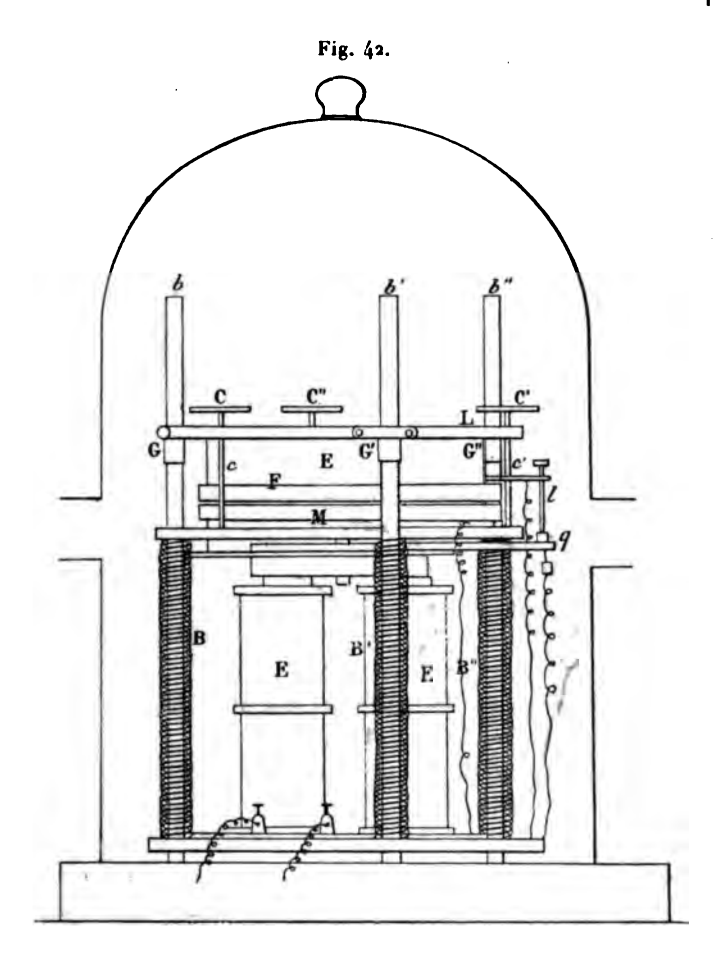
rapprochant du plateau avec lequel elle présente la plus grande différence de potentiel.

Ce qui a fait préférer cet électromètre à tout autre pour ces expériences, c'est sa très faible capacité électrique : la feuille d'or varie de potentiel notablement même pour une très faible quantité d'électricité qui lui est communiquée. En outre, il est apériodique, ce qui rend les mesures très rapides.

à l'air libre et la figure 42 celui qui a servi pour opérer dans les gaz et sous pressions variables. Dans ce dernier appareil l'écartement des plateaux était obtenu au moyen d'un électro-aimant.)

Comme l'exactitude de la mesure est dans cette méthode indépen-

Fig. 42.



dante de la distance des plateaux, on peut rendre, ainsi que nous venons de le dire, cette distance très petite, de façon à augmenter beaucoup la sensibilité de la mesure, sans craindre qu'une variation de distance accidentelle ne vienne fausser les résultats, comme dans les méthodes antérieurement employées.

Nous avons vu qu'il suffit de connaître la différence de potentiel

apparente au contact entre un métal type et les autres métaux pour connaître aussi la même grandeur dans le cas de deux métaux quelconques ; l'or a été choisi comme métal type, à cause de l'inaltérabilité de sa surface. Par conséquent, dans toutes les expériences, l'un des deux plateaux était en laiton recouvert, par dorure galvanique, d'une couche d'or bien assez épaisse pour que le plateau se comporte comme s'il était en or massif.

4. Résultats des expériences précédentes. — M. Pellat a constaté que la plus légère altération chimique ou même physique de la surface des plateaux modifiait la valeur de la différence de potentiel apparente des deux métaux au contact. C'est ainsi qu'en mesurant la valeur de cette grandeur entre l'or et un plateau de cuivre d'abord parfaitement nettoyé, et ensuite en refaisant la mesure après avoir laissé séjourner ce plateau dans le gaz sulfhydrique un temps assez faible pour que le sulfure de cuivre formé n'altérât pas la couleur du cuivre, les nombres différaient notablement. Par contre, en laissant ensuite le même plateau séjourner assez longtemps dans le gaz sulfhydrique pour que la couche de sulfure donnât une couleur bleue au plateau, la mesure fournit sensiblement le même nombre qu'avec la première couche de sulfure de cuivre. Or, celle-ci avait une épaisseur bien inférieure à une longueur d'onde lumineuse, puisque cette épaisseur était trop faible pour produire le phénomène de coloration des lames minces; pourtant elle se comportait comme une couche épaisse.

Il résulte de là qu'on doit prendre les plus grands soins pour la netteté de la surface des plateaux étudiés.

La sensibilité aux altérations superficielles est même telle que M. Pellat a pu montrer et étudier avec cette méthode l'altération qu'éprouve la surface d'un métal par la présence à quelque distance d'un autre métal à la température ordinaire. C'est ainsi qu'en déterminant la différence de potentiel apparente entre un métal M et le plateau d'or dont on a approché pendant quelques minutes un plateau de plomb ou un plateau de fer, on trouve un résultat notablement différent de celui qu'on obtient avec le métal M et le même plateau d'or quand on n'a pas approché un autre plateau métallique de celui-ci. La modification superficielle due à l'approche d'un métal disparaît assez vite avec le temps.

En frottant la surface d'un plateau, on écrouit sa surface, et ce

ment modifie le nombre obtenu dans la mesure; la modification 'autant plus profonde que le frottement est plus énergique. Cette ification n'est pas permanente; elle disparaît avec le temps, d'au-plus vite que le frottement a été moins énergique.

oici un tableau qui donne les différences de potentiel apparentes ontact de divers métaux avec l'or. Les métaux ont été pris, soit un état d'écrouissage superficiel à la suite d'un frottement plus ioins énergique, soit dans un état non écroui, quoique la surface les deux cas soit parfaitement nette. Le plateau en laiton doré avant chaque expérience amené dans le même état superficiel (¹); cet état que nous appelons *l'or normal*. Dans le tableau, le — indique que le métal a un potentiel inférieur à l'or normal son contact avec lui.

	Différence de potentiel apparente dans le contact du métal avec l'or normal en volts.	
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.	Surface écrouie par frottement.
	volt.	volt.
Zinc	0,85	1,08
Plomb	0,70	0,77
Étain	0,60	0,73
Antimoine	0,44	0,49
Nickel	0,38	0,45
Bismuth	0,36	0,48
Acier	0,29	0,44
Fer	0,29	0,38
Laiton	0,29	0,37
Cuivre	0,17	0,22
Platine	— 0,03	0,06
Or	— 0,04	0,07
Argent	— 0,06	0,04

Les plateaux étaient nettoyés au papier de verre ou d'émeri, puis lavés à l'alcool à ce que les linges restassent parfaitement propres (ces linges eux-mêmes it été lavés à l'eau distillée). Ce traitement écrouissait la surface; en abandon-un temps suffisamment long le plateau à lui-même les nombres diminuaient ·d, puis devenaient constants. Le plateau en laiton doré et les métaux non alté-à l'air étaient seulement lavés à l'alcool. Pour le plateau de laiton doré, on lait une demi-heure environ afin que le léger effet d'écrouissage dû au frotte-du linge ait disparu. Le plateau de comparaison se trouvait ainsi exactement e même état à chaque expérience,

On voit que la plupart des métaux prennent, dans leur contact avec l'or, un potentiel apparent plus élevé que ce métal : le plateau d'or d'un condensateur à lame d'air formé des deux métaux réunis métalliquement est couvert d'une couche d'électricité négative, l'autre métal, le zinc par exemple, d'une couche d'électricité positive. Les nombres sont de l'ordre de grandeur du volt. Le Tableau montre aussi que l'écrouissage superficiel a toujours pour effet de rendre le métal plus positif.

Le même auteur a aussi étudié l'effet de la raréfaction de l'air entre les plateaux ainsi que la substitution à l'air d'un autre gaz. sans action chimique sur les métaux. La raréfaction du gaz ou la substitution d'un gaz à un autre a un effet faible mais très appréciable pourtant sur la valeur des nombres; *mais cet effet est toujours en retard sur la cause qui le produit* (raréfaction ou substitution). Il faut en conclure que la somme $a|M_1 + M_2|a$ qui entre dans l'expression de la différence de potentiel apparente n'est pas ou est très peu modifiée par la nature du gaz; celui-ci agit en modifiant la nature chimique de la couche superficielle du métal (on sait que les métaux absorbent des gaz), cette modification demandant un certain temps pour se produire.

L'invariabilité de la somme $a|M_1 + M_2|a$ avec la pression ou la nature du gaz donnerait à penser que cette somme est nulle, ou qu'elle ne doit pas entrer dans l'expression de la grandeur mesurée parce que les couches électriques dans un condensateur à lame gazeuse restent sur les métaux mêmes, autrement dit que les différences de potentiel apparentes se confondent avec les différences de potentiel vraies.

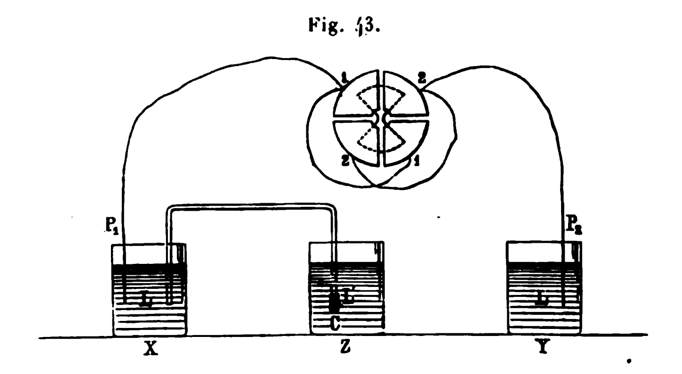
Enfin, M. Pellat a montré que la variation de température de l'un des deux métaux avait une légère influence sur la valeur des nombres.

5. Différence de potentiel apparente entre deux électrolytes. — Méthode de MM. Bichat et Blondlot. — MM. Bichat et Blondlot, vers 1883, ont imaginé et employé une méthode aussi élégante que précise pour mesurer les différences de potentiel apparentes entre deux électrolytes au contact.

Pour comprendre le principe de cette méthode, considérons trois vases X, Z, Y (*fig.* 43). Les vases X et Y renferment le même électrolyte L, et le vase Z l'autre électrolyte L'; celui-ci communique

liquide du vase X par un siphon plein de ce dernier liquide
é par une membrane poreuse à l'extrémité C qui plonge dans
Z. Deux électrodes en platine P_1 et P_2 plongent respective-
ans les liquides L des vases X et Y; ces électrodes sont métal-
ent reliées aux quadrants pairs et impairs d'un électromètre
ıiguille est chargée par communication avec le pôle isolé d'une

Fig. 43.



ont l'autre pôle est au sol. Supposons que, par un procédé
ıque, nous ayons égalisé les potentiels des couches électriques
ouvrent la surface libre des liquides L et L' des vases Y et Z.
érence de potentiel entre les électrodes de platine P_1 et P_2,
e par l'électromètre, a pour valeur, dans l'hypothèse où les
s électriques sont dans l'air,

$$P_1|L + L|L' + L'|a + a|L + L|P_2 = E.$$

ıons par un siphon contenant le liquide L les vases X et Y
ıant le même liquide; la différence de potentiel entre P_1 et P_2,
e par l'électromètre, a alors pour valeur

$$P_1|L + L|P_2 = e,$$

é qui serait nulle si les deux électrodes de platine étaient par-
nt identiques. De (1) et (2) on tire

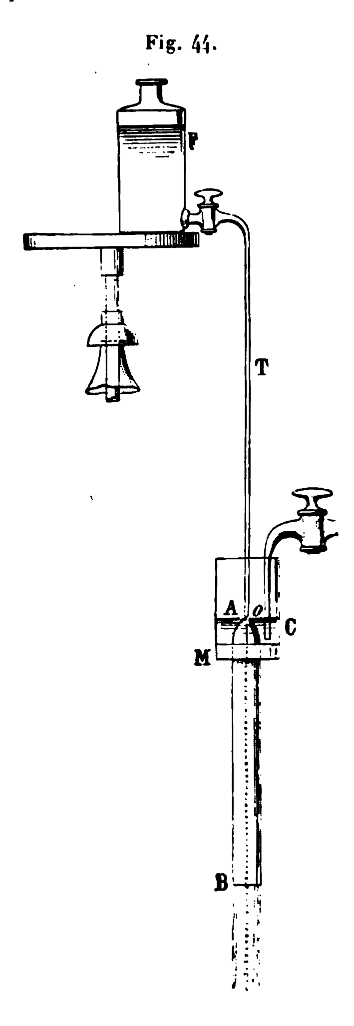
$$E - e = a|L + L|L' + L'|a = \mathfrak{L}|\mathfrak{L}',$$

dire précisément la quantité cherchée.
eu de mesurer les différences de potentiel E et e par la dévia-
l'aiguille de l'électromètre, MM. Bichat et Blondlot ont

préféré ramener dans chaque cas l'aiguille au zéro au moyen d'un compensateur analogue à celui déjà décrit et employé dans la méthode précédente, ce qui faisait connaître immédiatement les valeurs E et e.

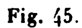
Pour égaliser les potentiels des surfaces libres des liquides L et L',

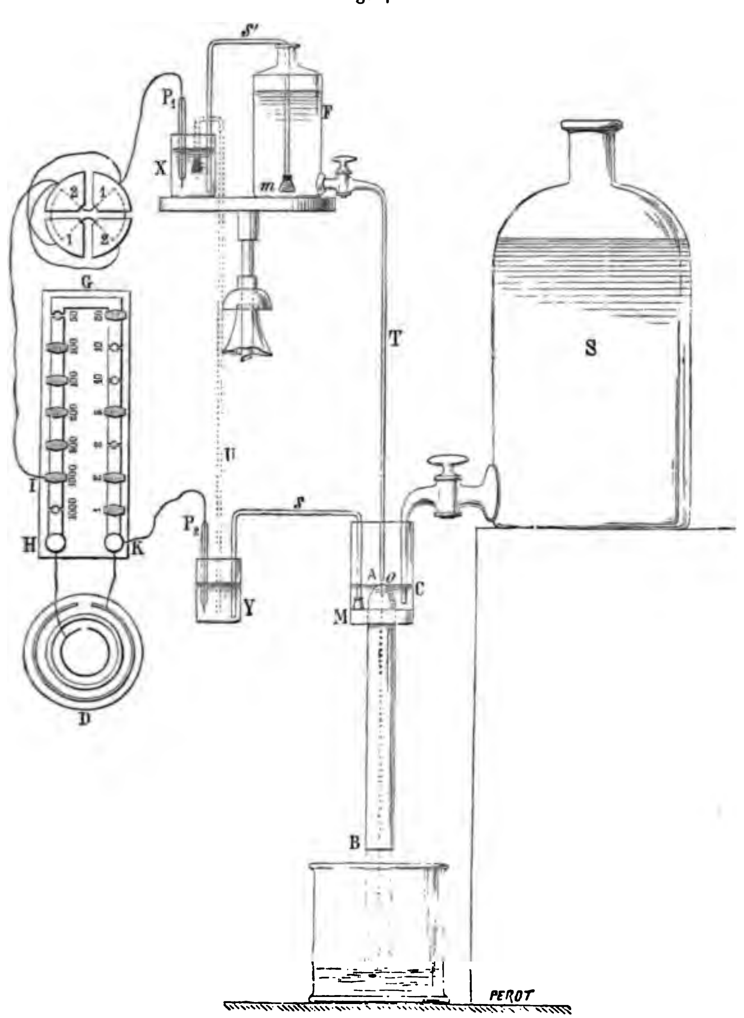
Fig. 44.



MM. Bichat et Blondlot ont employé l'artifice suivant, caractéristique de leur méthode. Un tube de verre de 4^{cm} de diamètre AB (*fig.* 44) est soutenu verticalement; ce tube est percé à sa partie supérieure

d'une ouverture circulaire de 1^{cm} de diamètre. Le haut de ce tube est entouré par un manchon M fermé dans le bas par un bouchon, livrant passage au tube AB. Un flacon S (*fig.* 45) renfermant le


Fig. 45.



liquide L est muni d'un robinet, dont l'extrémité plonge dans le liquide L du manchon M; ce liquide s'écoule, quand le robinet est convenablement ouvert, par l'orifice du tube AB et mouille parfaite-

ment ses parois intérieures. On a ainsi constitué une cavité presque entièrement close constituée par le liquide L. Un tube T effilé en pointe à sa partie inférieure *o* s'arrête au niveau de l'orifice A du tube AB. Ce tube T laisse écouler le liquide L' contenu dans un vase isolé F. Le liquide L' qui sort par *o* forme d'abord un filet continu de 4^{cm} à 5^{cm} de longueur, puis se divise en gouttelettes. L'extrémité de la veine liquide et les parois liquides du tube AB forment les armatures d'un condensateur à air. Tant que le potentiel de la surface de la veine liquide n'est pas exactement le même que le potentiel de la surface du liquide ruisselant sur les parois de AB, la veine liquide est chargée d'électricité. Cette charge est positive, si, pour fixer les idées, nous admettons que la surface du liquide L' est à un potentiel plus élevé que celle du liquide L, qui l'entoure; mais alors chaque goutte en se détachant entraîne avec elle de l'électricité positive, ce qui fait baisser de plus en plus le potentiel du liquide L' contenu dans le vase isolé F : ce potentiel ne cesse de baisser que lorsque la surface de la veine de liquide L' n'est plus chargée, c'est-à-dire, lorsqu'elle a pris le même potentiel que la surface du liquide L qui ruisselle sur les parois de AB. On obtient ainsi l'égalisation de potentiel des surfaces des liquides L et L'. Le résultat est évidemment le même si primitivement le potentiel de la surface du liquide L' est inférieur à celui du liquide L. Le vase F, qui, avec son prolongement T*o*, joue le rôle du vase Z de la figure théorique 43, communique par le siphon à membrane avec le vase X isolé aussi et renfermant le liquide L. Les parois internes du vase AB couvertes du liquide L, le manchon M et le vase Y réuni par le siphon *s* au manchon, et renfermant aussi le liquide L, représentent le vase Y de la figure théorique 43.

On voit aussi sur la figure 45 le siphon U (représenté en pointillé) qui, pour la seconde expérience, permet de réunir par une colonne de liquide L les liquides L contenus dans les vases X et Y (l'écoulement ayant été arrêté en *o*).

On voit encore sur la figure le compensateur constitué simplement par une boîte de résistance parcourue par le courant d'un daniell D; la différence de potentiel de compensation est prise aux extrémités K et I d'une résistance variable à volonté.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par MM. Bichat et Blondlot. Dans le Tableau suivant, les résultats sont exprimés en volts.

indique que le premier liquide est à un potentiel appa-
:vé que celui du second liquide.

e par l'acide $\frac{1}{10}$ en volume.	Dissolution normale ([1]) de sulfate de soude ($\frac{1}{25}$ en masse).........	volt +0,146
ue ordinaire.	Dissolution normale de sulfate de soude.........................	+0,677
ue ordinaire.	Eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.........................	+0,544
hydrique pur nmerce.	Dissolution normale de sulfate de soude.........................	+0,575
1 de potasse se, 500g d'eau).	Dissolution normale de sulfate de soude.........................	—0,052
1 de potasse se, 500g d'eau).	Dissolution normale de sulfate de soude.........................	—0,154

ences de potentiel apparentes au contact entre les solu-
ıtrées de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre, ou entre ons et la dissolution normale de sulfate de soude ont été eu près nulles.

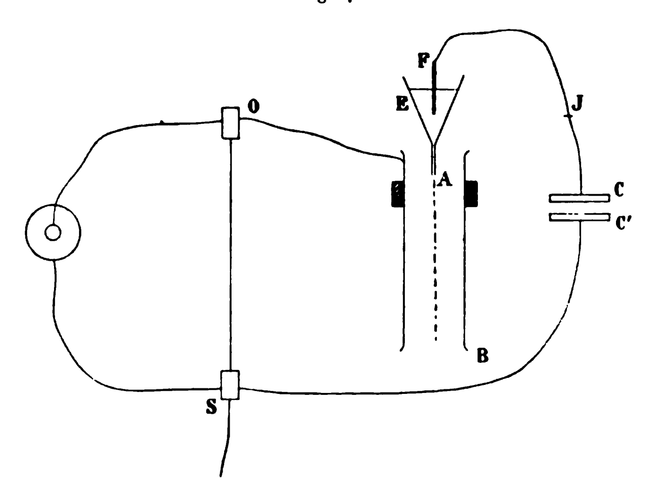
nce de potentiel apparente au contact entre un métal et te. — Expériences de M. Gouré de Villemontée. — La ployée par M. Gouré de Villemontée pour déterminer la : potentiel apparente entre un métal et un liquide élec- n contact avec lui participe à la fois de la méthode de et Blondlot et de la méthode de M. Pellat, que nous liquer.

schématique 46 va permettre de comprendre cette e liquide L s'écoule par une pointe effilée à l'intérieur e B, ou plus exactement d'une sorte de pyramide creuse trécie vers le haut et évasée vers le bas, et recouvert inté- l'un dépôt galvanique du métal étudié M. Dans le vase E liquide plonge une électrode F identique en nature au recouvre l'intérieur de la pyramide. Elle est en commu- tallique avec un des plateaux C d'un condensateur CC'

ion *solution normale* n'est pas employée ici dans le sens qu'on lui hui (1 molécule-gramme par litre).

dont les deux plateaux sont formés d'un même métal M′ (¹). L'un de ces plateaux communique d'une façon permanente avec la feuille d'or d'un électromètre de Hankel. Le plateau C′ est relié métalliquement avec B par l'intermédiaire d'un compensateur OS. L'expérience consiste à régler la différence de potentiel entre S et O de façon que le

Fig. 46.



condensateur CC′ ne soit pas chargé, ce dont on s'assure, comme dans la méthode de M. Pellat, en écartant l'un de l'autre les plateaux du condensateur CC′ après avoir isolé du reste du circuit celui qui communique avec l'électromètre : si la feuille d'or ne dévie pas, le condensateur n'est pas chargé.

Désignons par V_1 le potentiel de la couche électrique qui recouvre le plateau C; avec les notations ci-dessus employées, on a identiquement pour le potentiel v_1 de la couche électrique recouvrant la veine liquide qui s'écoule en A, en supposant, comme toujours, pour plus de généralité, que cette couche peut être située sur l'air et non sur le liquide même,

$$v_1 = V_1 + a|M' + M'|M + M|L + L|a. \tag{1}$$

(¹) M. Gouré de Villemontée recouvrait ces deux plateaux, par voie galvanique, du métal M étudié. Nous allons voir que la nature du métal de ces plateaux s'élimine et, par conséquent, qu'on aurait obtenu le même résultat en laissant toujours ces plateaux d'un même métal M′ dans toutes les expériences.

e même, si l'on appelle V_2 le potentiel de la couche électrique qui :couvre C', i l'intensité du courant qui parcourt SO, r la résistance O, F le métal du fil SO, on a identiquement, ou, au besoin, en se ervant de la loi de Volta, pour le potentiel v_2 de la couche électrique jui recouvre la surface interne de B, en supposant que cette couche st dans l'air,

$$v_2 = V_2 + a|M' + M'|F + ir + F|M + M|a, \quad \text{ɩ)}$$

u, en vertu de la loi de Volta,

$$v_2 = V_2 + a|M' + ir + M'|M + M|a. \quad \text{)}$$

ais, dès que l'écoulement a eu lieu depuis quelques instants, on a $= v_2$, comme nous l'avons expliqué à propos des expériences de M. Bichat et Blondlot; en égalant ces deux valeurs de v_1 et v_2, et ı supposant que la résistance r a été réglée de façon que l'on ait $_1 = V_2$, il vient, après suppression des termes qui se détruisent,

$$\text{)}\quad M|L + L|a - ir - M|a = 0, \quad \text{d'où} \quad ir = a|M + M|L + L|a = \mathfrak{M}|\mathfrak{L}.$$

On peut faire à ce qui précède une critique, qui ne s'adresse pas articulièrement à la méthode de M. Gouré de Villemontée, mais ien à toutes les déterminations de la différence de potentiel appaente entre un métal et un liquide électrolytique. Le métal de l'élec-'ode F, même parfaitement identique avant son immersion à celui ui recouvre la surface interne de B, cesse de l'être dès qu'il est ongé dans le liquide du vase E, sa surface subissant une altération ıi dépend de la nature du liquide; c'est ce que montre l'expérience, ısi que nous l'avons indiqué (Chap. IV, n° 7); il doit en résulter ıe cause d'incertitude plus ou moins grave dans les résultats tenus.

M. Gouré de Villemontée a appliqué avec un soin extrême la :thode que nous venons d'indiquer. Voici les principaux résultats 'il a obtenus :

L'influence du milieu isolant est très nette, indiquant que les mes tels que $a|L$ ne sont pas négligeables.

La valeur de la différence de potentiel apparente entre un métal et liquide est en relation directe avec les masses moléculaires : cette eur augmente avec la masse moléculaire du sel en dissolution.

7. Mesure des différences de potentiel vraies au contact. — Cas des électrolytes. — Méthode de MM. Bichat et Blondlot. — La mesure des différences de potentiel vraies au contact repose sur l'emploi des lois de l'électrocapillarité, ou, ce qui revient à peu près au même, sur la considération de la couche double.

Une première méthode, utilisée par MM. Bichat et Blondlot, vers 1885, pour le cas des électrolytes, invoque la loi que nous avons vue plus haut (Chap. V, n°s 7 et 8) : quand la constante capillaire d'une électrode mercurielle a été rendue maximum par polarisation, la couche électrique double a une densité nulle ($X = o$) et, par conséquent, le mercure est au même potentiel que l'électrolyte (Chap. V, n° 6). Soit alors E la force électromotrice employée pour produire cette polarisation en se servant d'un électromètre capillaire dont le liquide est l'électrolyte étudié L; cette quantité E représente précisément la différence de potentiel entre le mercure et l'électrolyte L qui le baigne quand il n'y a pas polarisation, c'est-à-dire la différence de potentiel normale au contact L | M. En effet, considérons l'électromètre capillaire au moment où l'on a rendu maximum la constante capillaire du petit mercure, ce qui ne polarise pas le large mercure d'une façon appréciable; soit alors V le potentiel du petit mercure; c'est aussi, comme nous venons de le dire, celui du liquide électrolytique; le potentiel du large mercure est, par conséquent,

$$V + L|M = V', \qquad \text{d'où} \qquad L|M = V' - V = E.$$

En répétant la même opération avec un autre électrolyte L', on obtient L'|M. On forme ensuite une pile avec les deux liquides L et L', séparés par une membrane poreuse, ayant pour électrodes du mercure; on mesure la force électromotrice e de cette pile par les procédés ordinaires. Or, on a identiquement

$$e = M|L + L|L' + L'|M.$$

Connaissant L | M et L'|M, on en déduit la valeur de L | L'.

Les récentes expériences de M. Rothé, que nous avons vues (Chap. III, n° 13) montrent que cette méthode est sujette à une objection. Pour que le mercure qui constitue l'électrode capillaire dans l'électromètre reste pur à sa surface, il faudrait opérer dans un temps extrêmement petit, de l'ordre des centièmes de seconde; avec la lenteur forcée des tâtonnements nécessaires pour obtenir le maxi-

mum de constante capillaire, la couche mercurielle polarisée est nécessairement altérée par le cation de l'électrolyte. Si l'on appelle M' le mercure ainsi altéré, le raisonnement fait plus haut montre qu'on a

$$M\,|\,M' + L\,|\,M = V' - V = E.$$

Or, comme on ne connaît pas la valeur de M|M', on ne peut déduire exactement de cette relation la valeur de L|M.

Voici quelques résultats obtenus par MM. Bichat et Blondlot au moyen de cette méthode.

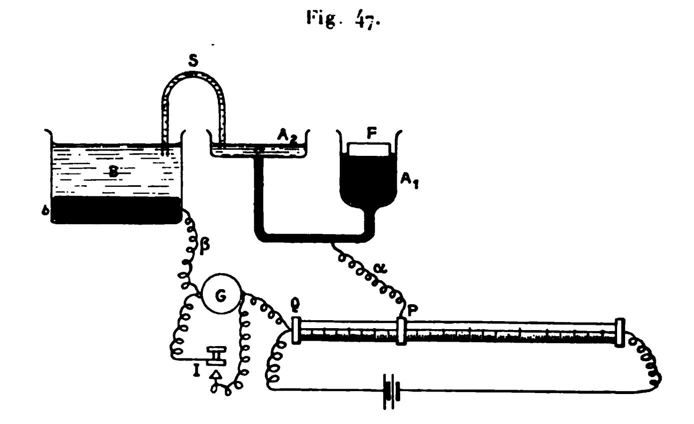
Entre l'eau acidulée par l'acide sulfurique et une dissolution de sulfate de soude au $\frac{1}{10}$, ils ont trouvé la valeur $-0,226$ volt, le sulfate de soude étant à un potentiel plus élevé que l'eau acidulée; pour la dissolution de potasse à $\frac{3}{8}$ et la dissolution de sulfate de soude au $\frac{1}{10}$ ils ont trouvé — 0,536 volt. Ces nombres sont tout à fait différents de ceux obtenus par les mêmes auteurs pour les différences de potentiel apparentes de ces liquides au contact (n° 5). Cela tient-il au défaut de la méthode que nous venons d'indiquer, ou à l'importance des termes $a\,|\,L$ et $a\,|\,L'$ qui entrent dans l'expression de la différence de potentiel apparente? On ne saurait le dire dans l'état actuel de nos connaissances.

8. Cas des métaux. — Méthode de M. Pellat. — Au lieu de déterminer l'égalité de potentiel entre une électrode en métal liquide et l'électrolyte qui le baigne par le maximum de la constante capillaire, on peut, plus directement, constater cette égalité par le fait que l'extension de la surface de contact n'entraîne aucun appel d'électricité (*voir* Chap. V, n° 8). C'est ce qu'a fait M. Pellat, vers 1887, dans la méthode qui lui a permis de montrer qu'il existe bien une différence de potentiel de l'ordre du volt entre deux métaux différents au contact.

Reprenons le dispositif expérimental décrit plus haut (Chap. V, n° 8) et représenté à nouveau (*fig.* 47). On détermine, comme il a été indiqué à ce paragraphe, la force électromotrice de polarisation E qui donne à la couche double de la petite électrode extensible une densité nulle, c'est-à-dire rend nulle la différence de potentiel entre l'électrolyte et l'autre liquide qui le touche. Soit M le métal liquide employé (mercure ou amalgame liquide) et L l'électrolyte; le raisonnement fait au paragraphe précédent donne la même relation $L\,|\,M = E$.

M. Pellat a déterminé ainsi la quantité L | Hg dans le cas du mercure et d'une dissolution de sulfate de soude, et ensuite la quantité L | Zn dans le cas d'un amalgane liquide de zinc (assez riche en zinc pour se comporter dans une pile comme du zinc solide) baigné par la dissolution de sulfate de soude. Il a construit ensuite une pile dont les

Fig. 47.



électrodes étaient le mercure et l'amalgame de zinc déjà employé, l'électrolyte étant la dissolution de sulfate de soude, et il a mesuré par les procédés ordinaires la force électromotrice de cette pile e; or, on a, comme nous le savons : $e = \text{Hg} \,|\, \text{Zn} + \text{Zn} \,|\, \text{L} + \text{L} \,|\, \text{Hg}$, ce qui fait connaître le seul terme non mesuré Zn | Hg. On a trouvé ainsi

$$\text{L} \,|\, \text{Hg} = 0{,}78 \text{ volt}, \qquad \text{L} \,|\, \text{Zn} = 0{,}00 \text{ volt}, \qquad e = 1{,}37 \text{ volt},$$

d'où $\text{Hg} \,|\, \text{Zn} = 0{,}59$ volt.

On doit adresser à cette méthode exactement la même critique qu'à la méthode de MM. Bichat et Blondlot : le métal liquide de l'électrode polarisé doit être superficiellement souillé par le cation de l'électrolyte au moment où la couche double est annulée par polarisation. On a donc au contact de l'électrolyte un métal M' différent du métal M des couches profondes et, par conséquent, on a en réalité

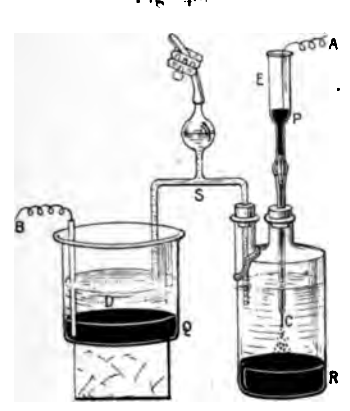
$$\text{L} \,|\, \text{M} + \text{M} \,|\, \text{M}' = \text{E},$$

ce qui ne permet pas de connaître exactement L | M. Malgré cette cause d'erreur, l'expérience de M. Pellat conserve toute sa valeur pour montrer l'existence d'une différence de potentiel de l'ordre du

volt entre deux métaux différents au contact, puisque les termes inconnus tels que M | M′ sont précisément eux aussi une différence de potentiel entre deux métaux au contact. En réalité, ce n'est pas Hg | Zn mais Hg′ | Zn′ qui est égal à 0,59 volt, comme il est facile de le voir. Admettre, ainsi que le faisaient la plupart des physiciens jusqu'à ces expériences, que la différence de potentiel vraie de deux métaux au contact est négligeable reviendrait à prendre pour L | Hg et L | Zn les valeurs 0,78 volt et 0,00 volt, à négliger Zn | Hg dans l'expression de e, ce qui conduirait à la contradiction 1,37 volt = 0,78 volt.

9. Méthode de l'écoulement d'un métal liquide au sein d'un électrolyte. — On peut penser à obtenir une égalisation de potentiel entre un métal liquide et un liquide électrolytique en faisant écouler le premier dans le second : un entonnoir (*fig.* 48), effilé en pointe à sa partie inférieure, contient le métal liquide P ; la pointe plonge dans l'électrolyte, placé dans un vase C relié par un siphon S à un autre

Fig. 48.



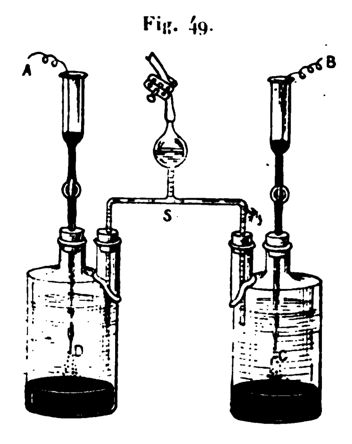
vase D contenant, ainsi que le siphon, le même électrolyte ; au fond du vase D se trouve une couche Q du même métal liquide que celui de l'entonnoir ; des fils de platine A et B trempent l'un dans le métal P, l'autre dans le métal Q ; ce dernier fil est protégé par une gaine de verre pour ne pas toucher le liquide électrolytique. Ces fils sont métalliquement reliés, soit aux bornes d'un électromètre, soit mieux aux bornes du dispositif employé pour la mesure des forces électromo-

trices d'un élément de pile (Liv. II, Chap. VI, n° 29), les deux fils de platine jouant le rôle des deux pôles de l'élément.

Nous avons vu (Chap. V, n°s 5 et 6) que, si les deux fils de platine A et B sont isolés, il va se produire, en général, une différence de potentiel entre eux, due à l'écoulement du métal. En admettant, pour fixer les idées, que le métal est primitivement à un potentiel plus élevé que l'électrolyte, chaque goutte qui se forme est chargée d'électricité positive qu'elle prend au reste du métal; celui-ci perdant ainsi de plus en plus d'électricité positive, son potentiel va diminuer de plus en plus et se rapprocher ainsi de celui de l'électrolyte. Si l'écoulement pouvait avoir lieu assez rapidement pour que les cations de l'électrolyte n'aient pas le temps de passer sur ce métal liquide ainsi polarisé, la diminution ne cesserait que lorsque le métal qui s'écoule se serait mis au même potentiel que l'électrolyte lui-même : la différence de potentiel entre les fils A et B, la même qu'entre les deux métaux liquides P et Q, représenterait alors la différence de potentiel entre le métal Q non polarisé et l'électrolyte.

En faisant écouler simultanément deux métaux liquides différents contenus dans deux entonnoirs A et B (*fig.* 49) au sein du même

Fig. 49.



électrolyte, la différence de potentiel des deux fils de platine trempant dans les métaux qui s'écoulent représenterait la différence de potentiel au contact de ces deux métaux. En effet, puisque les métaux liquides seraient au même potentiel que le liquide électrolytique, ils seraient, par conséquent, au même potentiel entre eux; en appelant V et V′ les potentiels des deux fils de platine, et désignant par P, M

et M′ le platine et les deux métaux liquides, on aurait alors

$$V + P \mid M + M' \mid P = V',$$

d'où $V' - V = M' \mid P + P \mid M = M' \mid M$ (d'après la loi de Volta).

Mais on n'est, malheureusement, nullement assuré que, lorsque la différence de potentiel est devenue constante, le métal qui s'écoule est au même potentiel que l'électrolyte. En effet, par suite de la polarisation qu'éprouve ainsi ce métal, les cations de l'électrolyte tendent à passer dans celui-ci en lui apportant leur charge positive (expérience de M. Rothé): la différence de potentiel cessera de varier quand dans l'unité de temps le métal perdra autant d'électricité positive par l'écoulement des gouttes qu'il en recevra par le passage des cations à travers la surface de contact de l'électrolyte et du métal : l'écoulement du liquide métallique ne doit donc que diminuer la différence de potentiel entre celui-ci et l'électrolyte sans l'annuler.

L'expérience suivante ([1]) montre bien qu'il en est ainsi. Nous venons de voir qu'en faisant écouler simultanément deux liquides métalliques différents au sein d'un même électrolyte (*fig.* 49), s'ils se mettaient au même potentiel que le liquide électrolytique, la différence de potentiel mesurée entre les deux fils de platine serait égale à la différence de potentiel au contact entre les deux métaux liquides, et, par conséquent, indépendante de la nature ou de la concentration de l'électrolyte. Or, il n'en est rien. Voici, en effet, le résultat des expériences faites avec du mercure pur et un amalgame liquide de zinc pur assez concentré en zinc pour se comporter dans une pile comme du zinc pur. Dans toutes ces expériences le fil de platine trempant dans l'amalgame de zinc était à un potentiel inférieur à celui du fil de platine trempant dans le mercure pur; les différences de potentiel mesurées ont été les suivantes :

			volt
Solution de potasse (environ normale)			1,267
»	acide sulfurique (environ demi-normale)		0,930
»	chlorure de potassium (environ-normale)		0,881
»	sulfate de zinc (environ demi-normale)		0,902
»	»	(demi-déci-normale)	0,965
»	»	(demi-centi-normale)	1,000
»	»	(demi-milli-normale)	1,041

On voit que ces nombres sont loin d'être concordants.

([1]) Expériences inédites de l'auteur de cet Ouvrage.

Malgré le défaut de cette méthode dans le cas général, M. Pellat a pu pourtant obtenir avec elle une loi qui paraît à l'abri des critiques faites à la méthode. Reprenons le dispositif indiqué par la figure 48, le métal immobile en Q étant de même nature que le métal qui s'écoule en P. Quand le liquide électrolytique n'est pas un sel du métal qui s'écoule, la différence de potentiel qu'on obtient entre les fils de platine A et B est, en général, très considérable (par exemple 0,53 volt dans le cas du mercure s'écoulant dans une dissolution d'acide sulfurique environ demi-normale). Mais, si l'électrolyte est une solution concentrée d'un sel du métal qui s'écoule (sulfate de zinc si c'est un amalgame de zinc qui s'écoule assez riche en zinc pour se comporter dans une pile comme du zinc), la différence de potentiel entre les fils de platine A et B reste nulle, comme si le métal P était ainsi que Q au contact de l'électrolyte sans s'écouler (¹). M. Pellat en a conclu que le métal est normalement au même potentiel que le liquide électrolytique, puisque l'écoulement ne fait pas varier la différence de potentiel ; ainsi :

Un métal baigné par une dissolution concentrée d'un de ses sels est normalement au même potentiel que la dissolution.

(¹) Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus par M. Pellat pour l'écoulement d'un amalgame liquide de zinc pur, se comportant dans une pile comme du zinc, dans des dissolutions de sulfate de zinc pur de divers degrés de concentration. Le signe — indique que le métal immobile Q est à un potentiel plus élevé que le métal qui s'écoule P ; par conséquent, puisque le métal qui s'écoule P a son potentiel plus voisin de celui du liquide que le métal Q, le signe + indique que ce métal est à un potentiel plus élevé que le liquide qui le baigne, et le signe — l'inverse.

	volt
Solution saturée	— 0,0007
Solution environ demi-normale	— 0,0009
Solution demi-déci-normale	+ 0,007
Solution demi-centi-normale	+ 0,004
Solution demi-milli-normale	+ 0,038

On voit que, non seulement les nombres obtenus avec les dissolutions concentrées sont excessivement faibles, mais, en outre, qu'ils passent du négatif au positif : le potentiel du métal immobile au contact de la dissolution est tantôt légèrement inférieur, tantôt légèrement supérieur à celui de la dissolution qui le baigne. Pour les dissolutions très étendues la loi cesse d'être exacte.

10. Résumé des connaissances acquises sur les différences de potentiel au contact. — Comme on le voit, plusieurs incertitudes existent encore sur les différences de potentiel au contact ; c'est une question très délicate.

Un fait paraît pourtant incontestablement établi, c'est qu'entre deux métaux de nature différente au contact il existe une différence de potentiel de l'ordre du volt (*voir* n° 8). Si nous insistons sur ce point, c'est que, par suite d'une confusion entre la différence de potentiel et la force électromotrice au contact (*voir* n° 1), on a considéré longtemps et quelques physiciens considèrent encore cette différence de potentiel comme étant de l'ordre du millième de volt seulement et, par conséquent, comme négligeable vis-à-vis des autres différences de potentiel au contact qui entrent dans l'expression de la force électromotrice d'un élément de pile. C'est là certainement une erreur.

Un autre point qu'il est bon de retenir est que les différences de potentiel apparentes, qu'elles soient ou non identiques aux différences de potentiel vraies, peuvent rendre les mêmes services que ces dernières dans l'évaluation de la force électromotrice des piles (n° 2). Or, ces grandeurs se déterminent par des méthodes irréprochables dans le cas du contact de deux métaux (n° 3), et dans celui du contact de deux électrolytes (n° 5). S'il y a une objection à faire dans le cas du contact d'un métal et d'un électrolyte (n° 6), néanmoins, les nombres obtenus ne doivent pas être très éloignés des nombres exacts.

11. Relation additive de M. Nernst pour obtenir la force électromotrice nécessaire à une électrolyse. — M. Nernst a indiqué qu'on pouvait obtenir la force électromotrice nécessaire à une électrolyse d'une dissolution normale, avec des électrodes inattaquables, par l'addition de deux termes, dont l'un ne dépend que du cation, et l'autre ne dépend que de l'anion. Quoique cette relation ne soit qu'approchée, comme elle peut rendre des services, nous allons l'exposer.

Laissant de côté les raisons théoriques qui ont guidé M. Nernst, nous montrerons d'abord comment elle découle des connaissances que nous possédons déjà, en faisant deux approximations.

En premier lieu, remarquons que, dans la relation (4) du n° 1 du Chapitre IV, $E = 4351 \frac{q}{n} + JP$, donnant la force électromotrice E

qu'oppose un voltamètre, identique à la force électromotrice de ce voltamètre polarisé considéré comme pile, on peut, par approximation, négliger le terme JP relatif aux quantités de chaleur, toujours très petit vis-à-vis du premier terme dépendant des actions chimiques. La valeur de E ne dépend plus alors que de ces dernières et se trouve, par conséquent, indépendante de la nature des électrodes inattaquables. Nous supposerons celles-ci en platine pour fixer les idées.

Dès que la force électromotrice E du voltamètre a pris une valeur constante, l'électrolyse a déposé sur la cathode une couche du métal M qui constitue le cation ; ce n'est donc plus du platine P qui touche le liquide électrolytique L, mais bien le métal M (dans le cas de l'électrolyse d'un acide, nous désignerons par M le platine saturé d'hydrogène). D'autre part, la lame de platine qui forme l'anode s'est imbibée de l'anion ou des produits de sa décomposition ; elle ne touche plus directement non plus le liquide L, mais en est séparée par une gaine d'un liquide L', constitué le plus souvent par une dissolution de l'acide correspondant au sel électrolysé.

Ouvrons le circuit et, avant toute modification chimique, évaluons la différence de potentiel qui existe entre les parties de platine inaltérées qui sortent du liquide, et qui constituent les pôles de cette pile. Appelons A le pôle qui communique avec l'anode, et C celui qui communique avec la cathode. Comme nous le savons (Liv. I, Chap. XI, n° 11), la différence du potentiel entre A et C est égale à la force électromotrice E de la pile. En désignant par a l'excès de potentiel du pôle A sur la gaine du liquide L', quantité qui ne dépend que de la nature de l'anion et non de la nature du cation, en appelant V_1 le potentiel du pôle C et V_2 celui du pôle A, on a identiquement, en employant les notions habituelles :

$$(1) \qquad V_1 + P|M + M|L + L|L' + a = V_2.$$

La différence de potentiel entre L et L' est toujours petite, puisque c'est la différence de potentiel au contact entre une dissolution d'un acide et celle d'un sel de cet acide : négligeons-la ; ce sera notre seconde approximation. D'autre part, M|L représente la différence de potentiel entre un métal et une solution normale d'un de ses sels ; nous avons vu (n° 9) que cette quantité était nulle. La relation

e réduit donc à

$$P \mid M + a = V_2 - V_1 = E.$$

insi E est la somme de deux termes dont l'un P | M ne dépend que ı nature du cation, et l'autre a que de celle de l'anion.

emarquons que la relation (2) subsiste si l'on ajoute à l'un des es une constante quelconque B, pourvu qu'on retranche cette tante de l'autre terme. En posant donc

$$a + B = A \qquad \text{et} \qquad P \mid M - B = C,$$

lation (2) devient

$$E = A + C.$$

onnons à B la valeur P | M dans le cas ou M représente le pla- saturé d'hydrogène, c'est-à-dire dans le cas où l'électrolyte est dissolution normale d'un acide. Alors, pour ces électrolyses, ra nul, et A sera égale à la force électromotrice de ce voltamètre de. Voici un Tableau dressé d'après les expériences de M. Wile- ɜ, et tiré de l'Ouvrage de M. Nernst (*Theoretische Chemie*), lonne en volts les valeurs de A et de C pour quelques anions et ques cations, avec la convention que nous venons d'indiquer :

A.	Volt	C.	Volt
I	0,520	Mg	1,482
Br	0,993	Al	1,276
O	1,08	Mn	1,075
Cl	1,417	Zn	0,770
OH	1,68	Cd	0,420
SO^4	1,9	Fe	0,344
HSO^4	2,6	Co	0,232
		Ni	0,228
		Pb	0,151
		H	0,000
		Cu	—0,329
		Hg	—0,753
		Ag	—0,771

nsi, la force électromotrice nécessaire pour décomposer une so- n normale de chlorure de cadmium sera, d'après ce Tableau, $417 + 0^{\text{volt}},420 = 1^{\text{volt}},837$; celle nécessaire pour décomposer lfate d'argent sera $1^{\text{volt}},9 - 0^{\text{volt}},771 = 1^{\text{volt}},129$. La force élec-

tromotrice d'une pile à gaz formée par des électrodes de platine, l'une saturée d'hydrogène, l'autre d'oxygène, est la même que la force électromotrice qui serait nécessaire pour décomposer l'eau en hydrogène et oxygène, c'est-à-dire, d'après le Tableau précédent, égale à 1,08 volt, quel que soit l'acide qui acidule l'eau, ce qui est bien, en effet, la valeur de la force électromotrice de la pile à gaz.

Comme une électrode inattaquable se recouvre du métal du sel, et que ce n'est qu'alors que la relation indiquée est exacte, on peut employer une cathode formée du métal qui va se déposer dessus sans changer évidemment les résultats. Cette remarque aidant, on peut tirer parti du Tableau précédent pour calculer la force électromotrice de certaines piles.

Ainsi, on peut trouver d'une façon approchée la force électromotrice d'une pile à deux liquides du type Daniell (deux électrodes trempant respectivement dans une solution d'un de leur sel avec même acide pour les deux sels). Désignons par q_1 la quantité de chaleur dégagée par la formation du sel qui baigne la cathode à partir des ions et en solution normale, et par q_2 la même quantité relative au sel qui baigne l'anode, ces deux quantités correspondant à une molécule-gramme. La quantité de chaleur q correspondant à la substitution du métal de l'anode au métal de la cathode par molécule-gramme est $q = q_2 - q_1$. En nous reportant à la relation (4) du n° 1 du Chapitre IV, rappelée ci-dessus, en négligeant le terme J P, comme nous l'avons déjà fait, et remarquant que la valence n est la même pour les trois cas que nous allons considérer, on en déduit entre la force électromotrice E de la pile et les forces électromotrices E_1 et E_2 qu'il faudrait employer pour décomposer électrolytiquement la solution cathodique et la solution anodique :

$$E = E_2 - E_1 = (A + C_2) - (A + C_1) = C_2 - C_1.$$

Pour que E soit positif, il faut avoir $C_2 > C_1$; c'est-à-dire que l'anode est constituée par le métal qui est situé le plus haut dans le Tableau précédent.

D'après cela, pour avoir la force électromotrice du daniell ordinaire, il suffirait de retrancher du nombre du Tableau correspondant au cation Zn le nombre correspondant au cation Cu : $0^{\text{volt}},770 - (-0^{\text{volt}},329) = 1^{\text{volt}},099$, ce qui est bien, en effet, la valeur du daniell au sulfate ; mais le daniell au chlorure, à l'azo-

... devrait avoir la même force électromotrice, ce qui n'est pas à fait exact. De même, la force électromotrice d'un Latimer-k, pour lequel du zinc se substitue au mercure dans un sulfate, ait être $0^{volt},770 + 0^{volt},753 = 1^{volt},523$; celle du Weston, pour el du cadmium se substitue à du mercure dans un sulfate, devrait $0^{volt},420 + 0^{volt},753 = 1^{volt},173$. Ces valeurs ne sont pas très rentes de celles que l'expérience donne pour des Latimer-Clark es Weston montés avec une solution normale de sulfate de zinc e sulfate de cadmium. Les éléments étalons ont une force élec-otrice plus faible, mais ils sont montés avec des solutions satu-de sulfate de zinc ou de sulfate de cadmium.

ur passer du cas des solutions normales, auxquelles se rap-nt les nombres du Tableau, au cas des solutions d'une autre entration, il faut, en effet, tenir compte du changement, la concentration, de la force électromotrice de la pile ou oltamètre, conformément à la relation (21) établie au n° 6 du itre IV.

Tableau précédent permet encore de voir si un métal en préci-a un autre de la solution d'un de ses sels. Considérons, en effet, pile du type Daniell ; si son circuit est fermé, la cathode sera ituée par celui des deux métaux qui est le plus bas dans le eau précédent, d'après ce que nous venons de voir ; c'est donc e métal que se déposera le métal du sel qui l'entoure, tandis que e métal se dissoudra. Or, plongeons une lame d'un métal A dans solution d'un sel d'un métal B situé plus bas dans le Tableau ; ne n'étant jamais parfaitement homogène, il se formera un le local fermé extérieurement par la lame de métal elle-même, ne nous l'avons déjà vu à propos de l'attaque du zinc par le e de cuivre (Chap. III, n° 3) ; la solution du sel de B étant olysée, le métal B se déposera en quelques points de la lame ; ors, un couple analogue à un daniell à circuit fermé est pro-et le métal B se dépose sur la cathode constituée par son ier dépôt, tandis que le métal A se dissout : il y a précipitation par A. Rien de semblable si l'on trempe une lame de B dans un e A, car, si, par une cause quelconque, le métal A venait à se ser en un point de la lame B, le couple local qui en résulterait, t le dépôt de A comme anode, celui-ci disparaîtrait immédia-nt : B ne précipite pas A de ses dissolutions salines. Ainsi un

métal en précipite un autre de ses dissolutions salines quand il est placé plus haut que lui dans le Tableau de M. Nernst.

12. Historique de la pile. — L'exposé des connaissances acquises aujourd'hui sur la pile étant terminé, il convient de dire quelques mots des expériences qui ont amené à sa découverte.

Vers 1789, le physiologiste italien Galvani, professeur à Bologne. découvrit par hasard que les muscles d'une grenouille récemment morte se contractent par une décharge électrique, même extrêmement faible. Il pensa qu'on pourrait se servir de cette propriété remarquable pour constituer un électroscope sensible, et voulut s'en servir pour étudier l'électricité atmosphérique. Pour cela, il accrocha par un fil de cuivre, à un balcon en fer, l'arrière-train de grenouilles récemment tuées et écorchées. Le vent les ayant agitées, il vit avec surprise que, toutes les fois que les pattes touchaient les barreaux de fer, une contraction se produisait. Il reconnut alors qu'il suffisait, pour obtenir des contractions, de réunir les nerfs et les muscles de la grenouille récemment tuée par un arc métallique. Il admit alors que les nerfs et les muscles d'un animal étaient comparables à une bouteille de Leyde chargée par un phénomène vital persistant un peu après la mort, et que l'arc métallique n'avait pour effet que de réunir les armatures de ce condensateur, et d'en produire la décharge.

Le physicien italien Volta, qui vivait à Côme à cette époque, refit ces expériences, et fut frappé du fait que les contractions étaient beaucoup plus vives quand l'arc métallique était constitué par deux métaux différents, du cuivre et du zinc, par exemple. Il pensa alors, contrairement à l'opinion de Galvani, que la séparation des deux électricités se faisait au contact des deux métaux, et que, si l'on obtenait encore de très légères contractions en employant un arc formé d'un seul métal, cela tenait à ce que celui-ci n'était pas parfaitement homogène.

Pour soutenir son opinion de l'électricité animale, Galvani montra qu'on pouvait obtenir encore des contractions, faibles à la vérité, en jetant l'arrière-train de la grenouille écorchée sur un bain de mercure parfaitement propre, métal tout à fait homogène. Il obtint même ensuite de très faibles contractions en faisant toucher directement les extrémités des pattes aux nerfs lombaires : il prouva ainsi, d'une façon irréfutable, l'existence de l'électricité animale.

Volta élargit alors sa théorie, et admit qu'au contact de deux conducteurs de nature différente, muscles et nerfs par exemple, il se produisait la séparation des deux électricités, ce qui n'avait plus rien de contraire à l'opinion de Galvani. De son côté, il entreprit une série d'expériences par lesquelles il montra que le contact de deux conducteurs pouvait produire de l'électricité, même en dehors de tout phénomène vital, et qui l'amenèrent à l'immortelle découverte de la pile (1800).

Une de ses expériences le plus souvent répétée dans les cours depuis consiste à se servir d'une double lame de cuivre et de zinc; tenant le côté zinc par la main (*fig.* 50), on touche avec le cuivre

Fig. 50.



l'un des plateaux B d'un électroscope condensateur (dispositif imaginé par Volta à cette occasion), et l'on touche avec l'autre main le second plateau D de l'électroscope; supprimant ensuite ces communications, et soulevant le plateau supérieur, on voit les feuilles d'or diverger. Le résultat de cette expérience s'explique facilement aujourd'hui : les plateaux de laiton de l'électroscope forment les deux pôles d'un élément de pile, dont le zinc est une des électrodes, les mains et le corps de l'opérateur, toujours suffisamment humides, l'électrolyte, l'autre électrode étant constituée par le plateau de laiton touché directement par la main; cet élément charge le condensateur.

Comme le corps de l'opérateur était en jeu dans cette expérience,

elle n'était pas absolument probante pour la théorie de Volta. Au ce physicien fut-il amené à empiler sur le plateau supérieur l'électroscope condensateur une série de disques alternativement zinc, en papier ou carton mouillé et en argent, disposés toujo



Fig. 51.



dans le même ordre. En faisant communiquer par un fil métalliq le disque supérieur en argent avec le plateau inférieur, on trouvait condensateur chargé d'autant plus fortement (les feuilles d'or dive geaient d'autant plus en soulevant le plateau) que le nombre couples des trois disques superposés était plus considérable. l'électricité animale ne pouvait jouer aucun rôle, la séparation électricités était produite par des contacts entre corps inorganisés.

Volta étudia alors les propriétés de cette pile (dans le sens or

naire du mot), à laquelle on donna le nom de *pile électrique*. Il ne tarda pas à constater qu'on pouvait y remplacer l'argent par le cuivre, ce qui était plus économique, et ne changeait pas les effets (*fig.* 51). Il est facile de voir que ce dispositif réalise une série d'éléments de pile disposés en tension : l'eau commune, ou l'eau acidulée que Volta ne tarda pas à y substituer, qui imbibe la rondelle de carton ou de drap, constitue l'électrolyte, le zinc l'une des électrodes, et chaque disque de cuivre joue le quadruple rôle de seconde électrode, de pôle positif de l'élément, de pôle négatif de l'élément suivant et de pièce métallique réunissant ces deux pôles.

Outre les charges électriques des condensateurs obtenues ainsi, la pile électrique produisait d'autres effets. Elle donnait des secousses quand on touchait avec chaque main ses extrémités; les secousses étaient d'autant plus fortes que les éléments étaient plus nombreux; elles étaient dues, à ce qu'on croyait alors, à la combinaison à travers le corps des électricités contraires accumulées aux extrémités de la pile ([1]).

On trouva qu'il se produisait dans un fil métallique réunissant les extrémités de la pile des phénomènes curieux, ceux que produit le courant électrique qui prend alors naissance, et qu'on attribua au conflit des deux électricités. Cette expression de *conflit des deux électricités* fut employée dans le sens de *courant électrique* pendant près de 25 ans.

La *pile à colonne* que nous venons de décrire présentait un défaut évident : le poids des disques faisait exprimer le liquide qui imbibait les rondelles de carton ou de drap; elles se desséchaient, et, la résistance de la pile augmentant, les courants devenaient moins intenses ; Volta substitua à la pile à colonne la *pile à tasse* (*fig.* 52).

Cruiksang, en 1801, imagina la pile dite *à auge* (*fig.* 53), dans laquelle les doubles plaques de cuivre et de zinc, de forme carrée, séparaient une auge en bois en compartiments étroits, dans lesquels on plaçait l'eau acidulée. Ce fut cette pile à auge qui fournit les courants électriques avec lesquels furent faites les principales découvertes sur les propriétés des courants.

Nous ne ferons que signaler un autre perfectionnement de la pile

([1]) Ces secousses se produisent, en réalité, au moment où le courant électrique commence, et au moment où il finit à travers le corps.

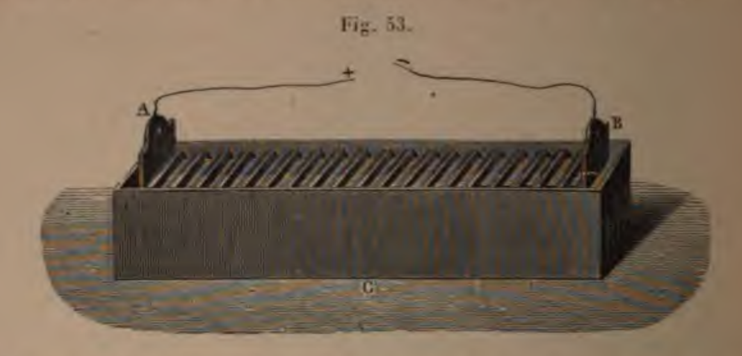
de Volta, la pile de Wollaston (1816), dans laquelle la surface des électrodes est plus considérable que dans la pile à auge et qui peut donner des courants plus intenses, par suite de sa plus faible résis-

Fig. 52.



tance (*fig.* 54 et 55). Comme nous l'avons déjà vu (Chap. III, nos 10 et 11), les piles dites *à courants constants* sont venues remplacer la pile de Volta et ses modifications, qui avaient le défaut de se polariser.

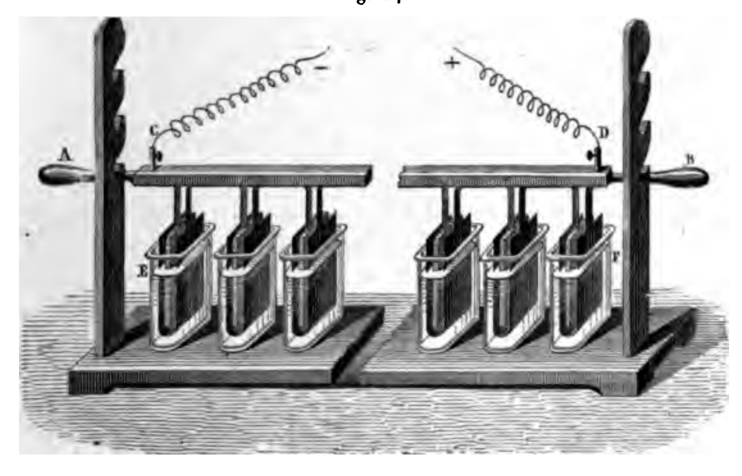
Fig. 53.



Volta expliquait le phénomène de la pile par une séparation des deux électricités se produisant principalement au contact des deux métaux de la pile, le cuivre et le zinc. Ils se trouvaient alors avoir une *tension électrique* différente, expression que Volta ne précisait pas autrement, mais qu'il a toujours employée dans le sens que nous attribuons aujourd'hui au mot *potentiel*. Pour lui, le liquide qui réunissait le cuivre et le zinc n'avait pour effet que d'égaliser les tensions des deux métaux différents placés de part et d'autre, ce qui permettait aux deux cuivres terminant un même élément de présenter la différence de tension qui se produisait au contact du cuivre

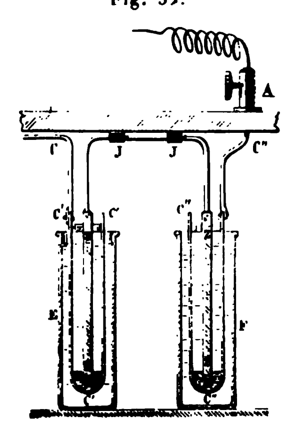
et du zinc soudés entre eux. Cette théorie est peut-être un peu trop absolue, mais elle n'est pas très inexacte pourtant, comme l'ont montré les expériences faites depuis sur les différences de potentiel au contact.

Fig. 54.



Vers l'époque où Galvani et Volta faisaient leurs mémorables expériences, un troisième physicien italien, Fabroni, donnait une autre

Fig. 55.



explication de la production de l'électricité. Ayant remarqué que les liquides de la grenouille attaquaient les métaux, il pensa que c'était cette action chimique qui produisait l'électricité. La découverte de la

pile semblant donner raison aux idées de Volta, cette opinion de Fabroni eut d'abord peu de succès. Les travaux de Becquerel et de De la Rive, qui montrèrent qu'une pile ne peut donner de courants permanents que si elle est le siège d'une action chimique, la remirent en honneur. Pendant près d'un demi-siècle, on enseigna que l'acide, en attaquant le zinc, se chargeait d'électricité positive qu'il transmettait au cuivre non attaqué, tandis que le zinc se chargeait négativement, et transmettait cette électricité au pôle auquel il était réuni. Cette explication avait le grave tort de rendre incompréhensible l'augmentation de l'intensité des courants par l'association des éléments en tension, si simple à comprendre dans la théorie de Volta. Pourtant l'idée de Fabroni contenait, elle aussi, une part de vérité; nous avons vu, en effet (Chap. IV), que la force électromotrice d'un élément de pile est d'autant plus grande, en général, que la diminution de l'énergie chimique pour le passage d'une même quantité d'électricité est plus grande.

En résumé, on peut dire que chacun des trois contradicteurs, Galvani, Volta et Fabroni, avait raison ou partiellement raison : l'électricité animale est un fait incontestable aujourd'hui; la différence de potentiel (tension de Volta) entre deux métaux au contact est aussi un fait indéniable; enfin, une action chimique, dans les piles dont toutes les parties sont à la même température, est nécessaire à la production d'un courant permanent.

CHAPITRE VII.

IONISATION DES GAZ. — CORPUSCULES.

Des découvertes récentes ont révélé un nouveau mode de transport l'électricité, se rapprochant du transport par les ions électroly- ues en ce que ce sont des particules matérielles portant aussi une arge constante d'électricité, qui se déplacent dans un champ élec- que. On leur a donné encore le nom d'*ions ;* mais ces ions se tinguent des ions électrolytiques en ce qu'ils peuvent provenir et viennent le plus souvent de molécules gazeuses et, en outre, par r constitution, qui est différente. Les phénomènes qui vont nous uper sont liés intimement aux décharges électriques dans les gaz s ou moins raréfiés ; aussi leur exposé sera un complément à ce nous avons déjà dit à ce sujet (Liv. Ier, Chap. VII, nos 9, 10 et 11). us verrons qu'ils conduisent à une nouvelle conception de la ma- e et de l'électricité de la plus haute importance (¹).

. **Gaz ionisés.** — On a reconnu que, sous un très grand nombre fluences, la molécule d'un gaz, même simple comme l'hydrogène, ygène, l'azote, etc., pouvait se dédoubler en deux parties, l'une trisée positivement, que nous appellerons *centre positif,* l'autre trisée négativement, que nous appellerons *centre négatif.* Ce oublement se fait conformément à la loi de la conservation de ectricité ; les deux centres provenant du dédoublement d'une

---

) On doit être reconnaissant à M. Langevin d'avoir vulgarisé en France, dans portant Mémoire (*Recherches sur les gaz ionisés*) qu'il a présenté comme thèse doctorat, les travaux des savants anglais et allemands sur le sujet qui forme jet de ce Chapitre. Dans sa rédaction, nous avons fait plusieurs emprunts à cet ellent Ouvrage.

même molécule neutre contiennent, en valeur absolue, autant des deux électricités. La charge électrique est, du reste, inséparable du *centre chargé :* pour un même centre chargé, elle ne peut ni augmenter, ni diminuer.

Quand un gaz possède ainsi quelques-unes de ses molécules dédoublées en centres chargés, on dit que le gaz est *ionisé*. Nous préciserons plus loin ce qu'il faut entendre par le mot *ion ;* nous appliquerons, dès maintenant, ce terme au centre chargé dans le cas où il prend naissance au sein d'un gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique, sans être animé de très grande vitesse.

On peut reconnaître facilement qu'un gaz est ionisé par une propriété très évidemment acquise alors par le gaz, la propriété de décharger les corps électrisés. Supposons, par exemple, un corps négativement électrisé : autour de lui règne un champ électrique; sur les lignes de force de ce champ, le sens de celui-ci est tourné vers le corps. Il en résulte que les ions positifs du gaz ionisé vont suivre les lignes de force en se dirigeant vers le corps chargé négativement, auquel ils apportent de l'électricité positive jusqu'à ce que le champ électrique soit devenu nul autour de lui, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il soit complètement déchargé. Explication analogue pour les corps positivement électrisés, qui sont déchargés par les ions négatifs. Nous pourrons ainsi reconnaître si un gaz renferme les deux sortes d'ions (il déchargera les corps positivement électrisés et les corps négativement électrisés), ou s'il ne renferme que des ions d'un certain signe (les corps électrisés de signe contraire seront seuls déchargés).

2. Causes d'ionisation des gaz. — Nous allons indiquer les principales circonstances dans lesquelles se produit l'ionisation des gaz.

Ionisation par action chimique. — Lorsqu'un gaz prend naissance par une action chimique, il est presque toujours plus ou moins ionisé.

En particulier, les produits gazeux de la combustion sont ionisés. Si l'on place un corps électrisé au-dessus d'un réchaud à gaz allumé, il est presque instantanément désélectrisé. On connaissait depuis longtemps cette propriété, mais on l'attribuait à une conductibilité électrique acquise par les gaz chauds. Voici deux expériences, réci-

»roques l'une de l'autre, qui montrent que cette explication est nexacte.

Si on laisse refroidir les gaz qui se sont échappés du réchaud lumé, en ayant soin de ne pas les mettre en contact intime avec des ırois conductrices, on constate que les gaz froids jouissent encore, ·ndant quelque temps, de la propriété de décharger les corps élec-.sés.

Par contre, si sur le réchaud à gaz allumé on place une toile métal-|ue, ou mieux deux toiles métalliques superposées, à mailles un u serrées, on constate que les gaz qui s'élèvent du fourneau à tra-rs ces toiles, quoique presque aussi chauds, ont complètement rdu la propriété de décharger les corps électrisés ([1]). Ce phéno-ène s'explique aisément : les ions sont attirés par les fils conduc-urs de la toile métallique, comme un petit pendule isolé et chargé t attiré quand on lui présente un conducteur en communication ·ec le sol, par suite de la charge contraire que prend, par influence, : conducteur. Les centres électrisés venant se déposer ainsi sur les ls des toiles métalliques, les gaz sont ***désionisés***.

Cette propriété des produits de la combustion de désélectriser les ɔrps est constamment employée.

Ionisation par les rayons Röntgen. — Comme nous l'avons éjà vu (Liv. Ier, Chap. VII, n° 11), M. Jean Perrin a montré qu'il uffit que des rayons Röntgen rencontrent dans l'air les lignes de orce qui réunissent deux conducteurs pour amener la surface de :eux-ci au même potentiel, par conséquent, pour faire disparaître le :hamp électrique entre ceux-ci, pour décharger leurs surfaces en 'egard ([2]). Ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant que les rayons

---

([1]) Cette expérience intéressante, due à M. Villard, n'a été bien interprétée que lepuis qu'on a reconnu l'existence de l'ionisation des gaz.

([2]) M. Jean Perrin a fondé sur cette propriété des rayons Röntgen une méthode riginale pour trouver la différence de potentiel apparente de deux métaux au ontact.

Les rayons Röntgen traversent la couche d'air qui sépare les deux métaux pris ›us forme de plateaux parallèles ; un des plateaux, de métal M_1, communique avec sol; l'autre, en métal M_2, est isolé. On fait d'abord communiquer M_1 par un fil, : métal quelconque M, avec l'aiguille d'un électromètre à quadrants, dont les sec-ırs pairs et impairs communiquent respectivement avec les deux pôles d'une pile, ınt son milieu au sol. On fait ensuite communiquer le plateau M_2 avec l'aiguille

Röntgen provoquent dans l'air des centres chargés positifs et négatifs : ces rayons ionisent les gaz.

Action des rayons cathodiques pénétrant dans un gaz. — Action des aigrettes. — Nous avons vu comment on obtenait les rayons cathodiques dans une ampoule de Crookes, et que ces rayons transportaient avec eux de l'électricité négative (Liv. Ier, Chap. VII, n° 10). Le physicien allemand Lenard est parvenu à faire sortir les rayons cathodiques de l'ampoule où ils se produisent et à étudier leur action sur les gaz (*voir* n° 17). Or, en pénétrant dans un gaz sous la pression atmosphérique, les rayons cathodiques donnent dans celui-ci des centres chargés positivement et négativement, avec prédominance de ces derniers, ayant les mêmes propriétés que les ions provenant de l'action des rayons Röntgen.

Un autre moyen analogue, mais beaucoup plus simple, d'obtenir des centres chargés consiste à employer une pointe métallique communiquant avec le pôle négatif d'une machine électrique, de façon à former l'aigrette négative. Nous verrons plus loin (n° 19) qu'il s'échappe alors de la pointe des rayons cathodiques. De fait, l'air qui entoure la pointe contient des centres chargés négativement : les corps positivement électrisés, placés dans le voisinage, sont déchargés, mais non les corps négativement électrisés. On conçoit, en effet, que si, comme c'est probable, il se forme encore ici des centres chargés positivement, aussi bien que des centres négatifs, les premiers, par suite de l'action du champ électrique intense qui règne près de

---

par le fil M ; la déviation fait connaître la différence $V_2 - V_1$ des potentiels de l'aiguille dans les deux cas. Or, en appelant V le potentiel commun des surfaces en regard des deux plateaux, on a, avec les notations habituelles, et en appelant a l'excès constant du potentiel de l'aiguille sur celui du fil M :

$$V_1 = V + A \mid M_1 + M_1 \mid M + a, \qquad V_2 = V + A \mid M_2 + M_2 \mid M + a,$$

d'où :

$$V_2 - V_1 = A \mid M_2 + M_2 \mid M + M \mid M_1 + M_1 \mid A = A \mid M_2 + M_2 \mid M_1 + M_1 \mid A = \mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_1.$$

Ainsi, l'indication de l'électromètre donne directement la différence de potentiel apparente $\mathfrak{M}_2 \mid \mathfrak{M}_1$ des deux métaux en contact.

Par cette méthode, M. Jean Perrin a obtenu les mêmes résultats que M. Pellat par la méthode que nous avons indiquée (Chap. VI, n° 3).

la pointe, se dirigent rapidement vers celle-ci et disparaissent presque aussitôt formés.

On constate de même qu'une pointe métallique communiquant avec le pôle positif d'une machine électrique, de manière à former l'aigrette positive, donne naissance autour d'elle à des centres chargés positivement : les corps chargés négativement sont déchargés, mais non les corps chargés positivement. L'explication donnée ci-dessus montre, en effet, qu'il ne peut pas subsister de centres négatifs dans le voisinage de la pointe, à cause du champ électrique qui y existe.

Phénomène de Hertz. — Le physicien allemand Hertz a trouvé qu'un métal frappé par la lumière ultra-violette émettait des centres chargés négativement, quand il est chargé négativement, qu'il est à l'état neutre, ou même qu'il est faiblement chargé positivement, pourvu que, dans ce cas, son excès de potentiel sur le milieu ambiant ne dépasse pas 2 volts. Parmi les métaux communs, c'est le zinc fraîchement nettoyé qui produit ces centres négatifs en plus grande quantité. Les centres négatifs ainsi obtenus jouissent encore des mêmes propriétés que les ions négatifs produits par l'action des rayons Röntgen.

Filament incandescent. — Un fil conducteur porté au rouge par le passage d'un courant électrique donne naissance dans le gaz qui l'entoure à des ions : on obtient ainsi la décharge des corps électrisés placés dans le voisinage du fil. Il y a, dans ce cas, production des deux sortes d'ions, avec prédominance des ions négatifs.

Corps radioactifs. — La radioactivité de l'uranium, découverte par M. Henri Becquerel, s'est d'abord manifestée par ce fait que l'uranium et ses sels déchargeaient les corps électrisés placés dans son voisinage. Depuis, cette propriété remarquable a permis de reconnaître l'existence de métaux très rares, mais la possédant à un haut degré : le polonium et, surtout, le radium découverts par M. et Mme Curie; l'actinium découvert par M. Debierne.

C'est principalement par suite de l'ionisation des gaz qui les entourent que ces corps déchargent les corps électrisés. Encore,

Une autre expérience, plus simple à répéter, montre très bien c condensation par les ions. On fait bouillir de l'eau dans un ba fermé par un bouchon traversé par un tube, qui se recourbe hori: talement (*fig.* 57), se redresse et se termine en pointe effilée. Il

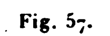


Fig. 57.



par cette pointe un jet de vapeur qui se condense partiellement produisant une fumée blanche ; or, si l'on approche du jet une po métallique communiquant avec le pôle isolé d'une machine é trique, de façon à produire l'aigrette et, par là même, des ions.

voit la fumée blanche augmenter beaucoup d'opacité, ce qui indique une plus grande condensation de la vapeur. Le phénomène est surtout des plus faciles à observer si l'on produit sur un écran blanc l'ombre de la fumée éclairée par une petite source lumineuse très intense.

En approchant du jet une flamme, ce qui donne des ions, on constate aussi l'augmentation de l'opacité du jet de fumée ([1]).

Dès 1875, Coulier avait déjà reconnu que les gaz de la flamme provoquaient la condensation, et qu'il en était de même pour un gaz soumis à l'action d'un fil de platine rendu incandescent par un courant. De son côté, M. Mascart, en répétant à la même époque les expériences de Coulier, avait trouvé que les gaz soumis à l'action de l'effluve provoquaient la condensation de la vapeur. Dans tous ces cas, on sait aujourd'hui qu'il se produit des ions.

On doit à M. C.-T.-R. Wilson une étude très soignée de ce phénomène. Pour obtenir de la vapeur d'eau sursaturante d'une pression connue, il a employé la détente brusque d'une masse de gaz primitivement saturée de vapeur d'eau ; cette détente se faisait par une augmentation connue du volume de la masse gazeuse, pouvant varier à volonté d'une expérience à une autre. Nous appellerons *degré de détente* le rapport $\frac{v_2}{v_1}$ du nouveau volume v_2 à l'ancien v_1.

M. Wilson s'est servi, pour ces expériences, de l'appareil représenté par la figure 58. Le réservoir A et le tube B, qu'il surmonte, peuvent être remplis par le gaz étudié amené par la canalisation à robinet $T_2 T_3$. Le tube formant cloche P sert de piston. Pour cela, la partie inférieure de ce tube plonge dans le mercure recouvert d'eau que contient la partie inférieure du tube B ; un tube C fait communiquer l'intérieur de la cloche-piston P avec un espace où l'on peut produire des pressions diverses. Si l'on y produit la pression atmosphérique en ouvrant le robinet T_1, la cloche P prend une certaine position dans le tube B, d'autant plus élevée que la pression qui règne dans ce tube est plus faible. En tirant la valve V, qui met l'espace en commu-

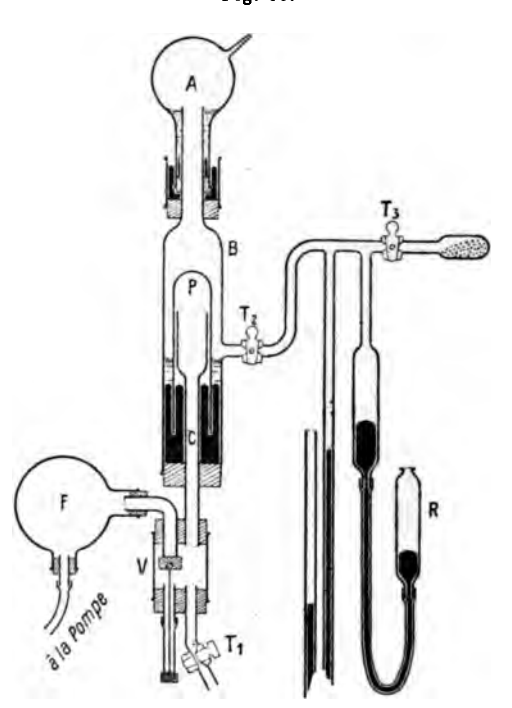
---

[1] C'est précisément pour ne pas provoquer la condensation par les ions qui s'échappent du fourneau servant à chauffer le ballon qu'on recourbe horizontalement le tube d'échappement de la vapeur.

nication avec le réservoir F, où une pompe fait continuellement le vide, il en résulte un rapide abaissement de la cloche-piston P, dont le bord inférieur vient buter contre une plaque de caoutchouc. C'est ainsi que se produit la brusque détente.



Fig. 58.



Pour régler le degré de détente, on ouvre le robinet T_2, on laisse fermé le robinet T_3, on maintient le piston P au bas de sa course et, en manœuvrant le réservoir à mercure R, on règle la pression qu'on veut avoir à la fin de la détente; elle est donnée par le manomètre à air libre, la température étant la température ambiante ; soit p_2 cette pression toujours inférieure à la pression atmosphérique. Ceci fait, on ferme T_2 et, en ouvrant T_1, le piston P remonte à une hauteur d'autant plus grande que p_2 est plus inférieur à la pression atmosphérique. L'atmosphère de AB se trouve alors, au moment de produire la détente, à la température ambiante et sous une pression p_1, à peine supérieure à la pression atmosphérique existant à l'intérieur

de P, la différence, très petite, étant connue par une expérience préalable. Après la détente, lorsqu'on a attendu assez longtemps pour que la température fût redevenue la température ambiante, la pression est redevenue p_2, puisqu'on est ramené aux conditions initiales. Pour avoir le degré de détente $\frac{v_2}{v_1}$, il n'y a qu'à appliquer la loi de Mariotte au gaz contenu dans AB; en désignant par π la pression maximum de la vapeur d'eau pour la température ambiante, on a

$$v_2(p_2 - \pi) = v_1(p_1 - \pi), \qquad \text{d'où} \qquad \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1 - \pi}{p_2 - \pi}.$$

Lorsqu'on commence, les premières détentes font apparaître un nuage dû à la condensation de la vapeur, à cause des poussières que contient le gaz; ce nuage, en tombant, entraîne les grains de poussière formant les noyaux des gouttes; aussi, après quelques détentes, l'atmosphère de AB reste limpide après la détente. Si, à ce moment, on fait tomber sur le ballon A des rayons Röntgen pour un degré de détente $\frac{v_2}{v_1}$ inférieur à 1,25, il ne se produit encore aucun nuage; mais, si le degré de détente est supérieur à 1,25, un nuage se produit (1). Le nuage conserve à peu près le même aspect tant que le degré de détente n'atteint pas 1,35 environ; mais, à partir de ce degré de détente, le nuage formé est beaucoup plus abondant, indiquant que la condensation se produit maintenant autour d'un plus grand nombre de centres.

Pour montrer que dans ces expériences ce sont bien les centres chargés qui provoquent la condensation, on a remplacé le ballon A par un autre contenant deux lames métalliques parallèles, permettant de créer entre elles un champ électrique; un écran en plomb convenable ne laisse tomber les rayons Röntgen qu'entre les deux lames. En l'absence du champ électrique, la condensation se produit, même si l'on a interrompu les radiations de Röntgen un instant avant de produire la détente; mais, si l'on crée un champ électrique suffisamment intense en présence des rayons Röntgen, la condensation est très faible, et la condensation est nulle si la détente est produite

(1) Pour bien voir ce nuage, il est bon de diriger sur le ballon A un faisceau de rayons lumineux convergents.

un instant après qu'ont cessé ces radiations. Sous l'influenc
champ électrique, les centres chargés ont suivi les lignes de
et se sont portés sur les lames métalliques, ce qui fait que, pe
les radiations de Röntgen, les ions sont moins nombreux par
de volume, et que, peu après le passage des radiations, il n'y a
d'ions.

Afin d'étudier de plus près la part que les ions de l'un et l'
signe prennent au phénomène de condensation, M. Wilson a
placé le ballon A de la figure 58 par le dispositif représenté p

Fig. 59.

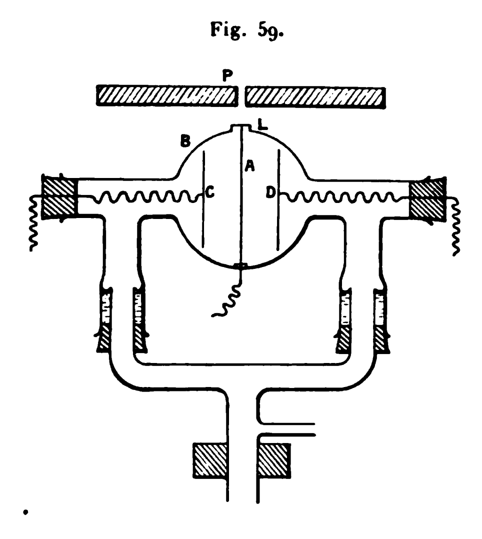


figure 59 : un ballon B contient une cloison métallique étanche
divise le ballon en deux parties égales, et deux lames métalliq
et D parallèles à la cloison A. On produit entre C et A et en
et D un champ électrique très faible et de même sens ; pour cel
lames sont portées, l'une C à un potentiel supérieur, l'autre D
potentiel inférieur à celui de la cloison A, par exemple, en faisant
muniquer C et D avec les extrémités d'une résistance de 200 c
dont le milieu communique avec A, et qui est parcouru par le
rant fourni par quatre éléments Leclanché. Les radiations Rö
passent à travers une fenêtre pratiquée dans une cloison en plo
très épaisse, puis pénètrent dans le ballon en traversant une f
mince d'aluminium L mastiquée à la surface de celui-ci ; de

façon, les radiations ne traversent le ballon que dans un espace étroit limité par deux plans parallèles à A, situés de part et d'autre, et à une très petite distance de cette cloison. Il en résulte que l'ionisation du gaz ne se produit que tout près de celle-ci. Considérons ce qui se passe dans la région AC; le champ électrique étant dirigé de C vers A, les ions positifs se dirigent sur A et disparaissent tout de suite du gaz, tandis que les ions négatifs se dirigent vers C : dans la partie AC, il n'existe donc que des ions négatifs. Pour une raison analogue, dans la partie AD, il n'existe que des ions positifs. Or, l'expérience montre que, tant que la détente est comprise entre 1,25 et 1,31, la condensation ne s'opère que du côté AC, là où se trouvent les ions négatifs; aucune condensation ne se produit du côté AD, autour des ions positifs. Mais, pour une détente supérieure à 1,31, la condensation de la vapeur se produit des deux côtés ; pour une détente de 1,35 ou plus, le nuage a le même aspect du côté des ions positifs et du côté des ions négatifs. Ainsi, entre 1,25 et 1,31, la condensation de la vapeur ne se produit qu'autour des ions négatifs, et c'est seulement à partir du degré de détente 1,31 qu'elle s'opère aussi autour des ions positifs; mais tous les ions positifs ne deviennent un centre de condensation qu'à partir d'un degré de détente égal à 1,35.

Cette expérience nous fait comprendre pourquoi, dans la première expérience rapportée plus haut (*fig.* 58), la condensation devient plus abondante à partir de 1,35.

En ionisant le gaz du ballon, soit par les corps radioactifs, soit par l'action de la lumière ultra-violette sur une plaque de zinc fraîchement décapée, M. Wilson a obtenu exactement le même résultat que pour les gaz ionisés par les rayons Röntgen : les ions produits par ces divers procédés sont donc de même nature. Par contre, quelques autres modes d'ionisation ont donné des résultats différents. Nous reviendrons plus loin sur ce point (n° 10).

4. Comparaison de la charge portée par les ions des deux signes. — Quand, dans un gaz primitivement à l'état neutre, on produit l'ionisation en l'absence d'un champ électrique et loin des corps conducteurs, de façon qu'aucune force électrique ne fasse disparaître les centres chargés d'une espèce de préférence à ceux de l'autre, on constate, en introduisant le gaz ionisé dans un cylindre de Faraday (Liv. Ier, Chap. Ier, n° 13), que ce gaz renferme autant des deux

électricités ; ce résultat est conforme à la loi de la conservation de l'électricité.

Mais une question se pose : les ions positifs sont-ils produits en même nombre que les ions négatifs ? L'expérience suivante de M. Wilson, faite avec l'appareil précédent (*fig.* 59), permet de voir que l'ionisation par les rayons Röntgen donne un nombre d'ions qui est le même pour les deux signes.

M. Wilson a d'abord vu qu'une condensation avec un degré de détente suffisamment élevé (à partir de 1,35 environ) fait disparaître du gaz tous les centres chargés, car, l'action des rayons Röntgen ayant cessé, une nouvelle détente du même genre ne produit plus de condensation. Ceci montre que tous les ions sont devenus des centres de condensation lors de la détente précédente.

Ce point établi, M. Wilson produisit une détente d'un degré un peu supérieur à 1,35, en se servant du dispositif de la figure 59, sous l'influence des rayons Röntgen. La condensation s'opéra des deux côtés, et il vit les deux nuages tomber; en suivant la marche de la partie supérieure des nuages nettement délimitée, ce mouvement de chute, qui est lent, à cause des frottements produits par le gaz s'observe très bien. Il constata alors que les deux nuages tombaien avec la même vitesse. Ceci indique que les gouttelettes d'eau ont la même grosseur des deux côtés AC et AD; car dans une chute au milieu de l'air, qui produit un frottement, les gouttelettes tomben d'autant plus vite qu'elles sont plus grosses. Or, par unité de volume il y a la même quantité d'eau condensée des deux côtés, puisqu'il ne reste plus après, de chaque côté, que la quantité d'eau à l'état de vapeur correspondant à la saturation. La même quantité d'eau se déposant sur des gouttes de même grosseur doit donner nécessairement le même nombre de gouttes ; puisque chacune des gouttes pour noyau un ion, et que tous les ions se sont entourés d'une goutte d'eau, il y a, par unité de volume, autant d'ions positifs en AD que d'ions négatifs en AC; par conséquent, autant d'ions négatifs que d'ions positifs ont été libérés par les rayons Röntgen.

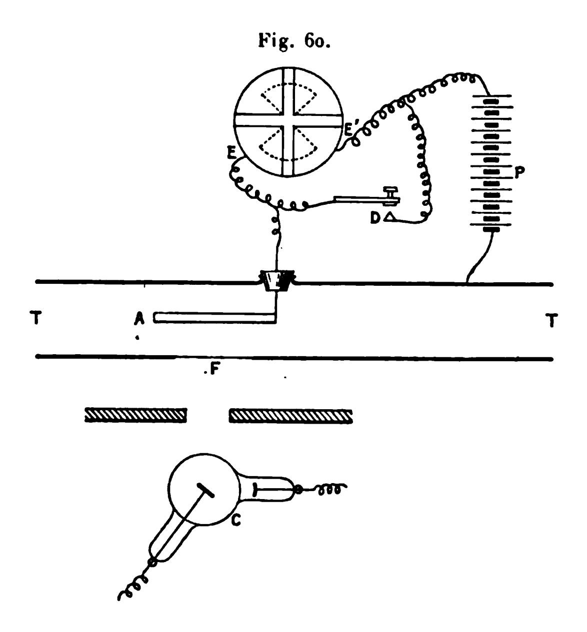
D'autre part, puisque l'ensemble des ions positifs possède la même quantité d'électricité, en valeur absolue, que l'ensemble des ions négatifs, et qu'ils sont en même nombre, il en résulte que :

La charge d'un ion positif est égale, en valeur absolue, à la charge d'un ion négatif.

Cette loi s'étend à tous les ions identiques comme propriétés à ceux fournis par l'action des rayons Röntgen.

5. **Étude de l'action d'un champ électrique sur un gaz ionisé. — Mobilité des ions.** — On fait passer le gaz dans un tube métallique T (*fig.* 60). Ce tube est percé d'une fenêtre F, fermée par une mince feuille d'aluminium, permettant de faire pénétrer dans le tube des rayons Röntgen produits par une ampoule de Crookes C, et, par conséquent, d'ioniser le gaz. Dans l'axe du tube est placée une tige mé-

Fig. 60.



tallique isolée A communiquant avec une des paires de quadrants E d'un électromètre. Une batterie d'accumulateurs P établit une différence de potentiel entre l'autre paire de quadrants E' et le tube T. L'aiguille est chargée par une batterie de piles à la façon ordinaire. Au début d'une expérience, un pont métallique D fait communiquer les quadrants pairs E et les quadrants impairs E', de façon que la tige A présente avec le tube T la différence de potentiel donnée par la batterie d'accumulateurs P : un champ électrique s'établit entre A et les parois du tube T. On isole ensuite les quadrants E en enlevant le pont métallique D. Sous l'influence du champ électrique, les ions

se dirigent, ceux d'un certain signe vers la tige A, ceux de l'autre signe vers les parois du tube T. La tige isolée A, recevant ainsi de l'électricité de nom contraire à celle qu'elle possède par suite de sa charge initiale, se décharge graduellement; son potentiel se rapproche de celui du tube T, et l'aiguille de l'électromètre indique par sa déviation la différence de potentiel entre les quadrants pairs et impairs. Si l'on a mesuré la capacité du système formé par la tige A et les parois du tube T, ainsi que celle du système formé par la paire de quadrants correspondante et l'aiguille, de la variation de potentiel on peut déduire la quantité d'électricité apportée par les ions à la tige A. Ajoutons que la variation de potentiel que subit cette tige au cours de cette expérience reste extrêmement faible vis-à-vis de la différence de potentiel entre elle et les parois du tube, de façon qu'on peut négliger les variations du champ qui en résulte.

Les expériences de ce genre, faites pour la première fois vers 1896 par MM. J.-J. Thomson et E. Rutherford, donnent les résultats suivants :

Si le gaz est immobile, la quantité d'électricité reçue par unité de temps par la tige A, c'est-à-dire l'intensité du courant transporté par les ions, dans les mêmes conditions de fonctionnement de l'ampoule de Crookes, va d'abord en croissant avec l'intensité du champ électrique qu'on établit entre A et les parois du tube T. Mais l'intensité de ce courant n'augmente pas indéfiniment avec l'intensité du champ, comme l'indique la courbe de la figure 61, où l'on a porté en abscisse

Fig. 61.

les intensités du champ électrique et en ordonnée l'intensité du courant transporté par les ions. On voit que cette courbe présente une asymptote parallèle à l'axe des abscisses, ce qui indique que, pour les champs intenses, l'intensité du courant de transport devient constante.

Ainsi, l'intensité du courant électrique qui se produit entre la tige A et les parois du tube, sous l'influence du champ électrique, n'est pas proportionnelle à l'intensité de ce champ : ce courant ne suit pas la loi d'Ohm ; il existe pour les champs intenses une intensité limite correspondant à un courant, dit de *saturation*.

Ce phénomène s'interprète aisément : la vitesse de déplacement des ions, sous l'influence du champ électrique, augmente avec la valeur de celui-ci. Pour de faibles valeurs du champ, les vitesses sont assez faibles pour que les ions de noms contraires, séparés par les rayons Röntgen, puissent se recombiner partiellement [1] avant de rencontrer les parois métalliques vers lesquelles ils se dirigent, en marchant en sens inverse : la quantité d'électricité recueillie Q pendant l'unité de temps est donc inférieure à la quantité d'électricité Q_0 produite par l'action des rayons pendant ce temps. Mais, à mesure que l'intensité du champ électrique augmente, la vitesse de déplacement des ions sous son influence augmentant aussi, le nombre des recombinaisons devient de plus en plus faible, et Q augmente et se rapproche de Q_0, valeur qu'elle ne saurait dépasser, et qu'elle atteint pour les champs très intenses où la vitesse des ions devient telle qu'aucune recombinaison n'a lieu, la tige A recueillant toute l'électricité produite pendant le même temps sous l'action des rayons Röntgen.

Comme nous l'avons vu, on peut, au moyen de l'électromètre, mesurer l'intensité du courant de saturation, et avoir ainsi la quantité

(1) La recombinaison des ions de signes contraires se fait, suivant la loi de Guldberg et Waage, pour les réactions chimiques entre molécules placées dans un milieu liquide ou gazeux : la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations (masses par unité de volume) des molécules agissantes. C'est-à-dire qu'en appelant p et n les nombres d'ions positifs et d'ions négatifs par unité de volume, on a :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha pn,$$

où α est une constante appelée *coefficient de recombinaison*.

M. Langevin, qui a étudié avec beaucoup de soin le phénomène de la recombinaison des ions, a trouvé pour α une valeur sensiblement indépendante de la pression, confirmant ainsi le résultat des expériences antérieures de Mac Clung. Pour l'air et pour l'acide carbonique à la température ordinaire, M. Langevin a trouvé pour α respectivement les nombres 3200 et 3400 C. G. S., très voisins des nombres obtenus antérieurement, et au moyen d'autres méthodes, par M. Townsend et par M. Mac Clung.

d'électricité Q_0 libérée pendant l'unité de temps par les rayons Röntgen.

Si, au lieu de laisser le gaz immobile, comme dans les expériences précédentes, on fait circuler le gaz dans le tube T avec une certaine vitesse, on constate que, pour de faibles vitesses du courant gazeux, il n'y a pas de changement pour la quantité d'électricité recueillie dans un champ d'intensité donnée ; mais, si la vitesse du courant gazeux devient de plus en plus grande, la quantité d'électricité recueillie pendant l'unité de temps par A devient moindre, à partir d'une certaine vitesse, et d'autant moindre alors que la vitesse est plus considérable. Ce résultat s'interprète encore aisément : dès que la vitesse du courant gazeux devient comparable à la vitesse de déplacement des ions sous l'influence du champ, ces deux vitesses étant rectangulaires, une certaine quantité d'ions sont entraînés au delà de la tige A, et ne lui apportent plus leur électricité.

C'est en se fondant sur ce principe que M. Zeleny a imaginé une méthode de mesure de la vitesse de déplacement des ions sous l'influence du champ électrique. Il a trouvé ainsi que cette vitesse est proportionnelle à l'intensité φ du champ, mais avec une valeur différente pour les ions des deux signes : les ions négatifs se déplacent plus vite que les ions positifs. On pourra donc représenter la vitesse de déplacement des ions négatifs par $v_1 = k_1 \varphi$, et la vitesse de déplacement des ions positifs par $v_2 = k_2 \varphi$. On a donné encore ici le nom de *mobilité* aux coefficients k_1 et k_2. Dans l'air, sous la pression atmosphérique et à la température ordinaire, M. Zeleny a obtenu (v et φ étant exprimés en unités électrostatiques C. G. S.) :

	Ions négatifs.	Ions positifs.
Air sec........................	$k_1 = 561$	$k_2 = 408$
Air humide.....................	$k_1 = 453$	$k_2 = 411$

Quand l'air est saturé de vapeur d'eau, on voit que les mobilités k_1 et k_2 sont beaucoup plus voisines.

Les centres chargés sont toujours très rares par rapport aux molécules du gaz ; il en résulte que, dans le mouvement d'agitation des molécules des gaz et des ions, qui y participent, le nombre des chocs de ceux-ci entre eux est négligeable devant le nombre des chocs des ions contre les molécules. En partant de ce point, on peut établir que, si le gaz a une pression voisine de la pression atmosphérique, la vitesse qu'un

champ électrique tel que ceux qu'on emploie pour recueillir les ions (au plus une unité électrostatique C. G. S.) peut communiquer aux ions entre deux chocs est très faible par rapport à la vitesse d'agitation des ions. Par suite des chocs, en effet, la force vive des ions est, en moyenne, la même que la force vive d'agitation des molécules du gaz; or, nous verrons plus loin que la masse d'un ion est supérieure à celle d'une molécule; par conséquent, la vitesse moyenne d'agitation des ions est plus faible que celle des molécules, vitesse moyenne qui est connue. Un raisonnement analogue à ceux qu'on fait dans la Théorie cinétique des gaz montre alors que la mobilité d'un ion est donnée par

$$k = \frac{e\lambda}{\mu u}, \tag{1}$$

en appelant λ le libre parcours moyen d'un ion entre deux chocs, u sa vitesse moyenne d'agitation, e sa charge électrique, et μ sa masse (¹).

(¹) Voici la démonstration de cette relation :

Cherchons d'abord une expression du nombre N d'ions qui, après avoir parcouru, en vertu de leur vitesse d'agitation u, une longueur x après avoir subi un choc, n'ont pas encore subi d'autres chocs, en désignant par N_0 le nombre très grand d'ions qui viennent au même moment de subir un choc. Dans un parcours infiniment petit dx, après un même parcours x, le nombre $-dN$ d'ions qui subissent un choc est évidemment proportionnel à N et à dx et peut s'écrire

$$-dN = a N dx, \quad \text{d'où} \quad \frac{dN}{N} = -a\,dx \tag{1}$$

et, en intégrant de 0 à x,

$$\operatorname{Log}\frac{N}{N_0} = -ax \quad \text{ou} \quad N = N_0 e^{-ax}. \tag{2}$$

Le nombre $-dN$ d'ions qui subissent un choc entre x et $x + dx$ est donc, d'après (1) et (2),

$$-dN = a N_0 e^{-ax} dx. \tag{3}$$

Or, le libre parcours moyen est défini par

$$N_0\lambda = \int_{N_0}^{0} x(-dN), \tag{4}$$

ou, en remplaçant $-dN$ par sa valeur (3), et en remarquant, au sujet des limites de

6. Diffusion des ions. — En l'absence d'un champ élec
vitesse d'agitation tend à uniformiser la répartition des ions

---

l'intégration, que, d'après (2) pour $N = 0$, on a $x = \infty$:

$$(5) \qquad N_0 \lambda = a N_0 \int_0^\infty x e^{-ax} \, dx = \frac{N_0}{a}, \qquad \text{d'où} \qquad a = \frac{1}{\lambda};$$

enfin, en remplaçant a par cette valeur dans (2), il vient

$$(6) \qquad N = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}.$$

Cette relation étant établie, cherchons quel sera le déplacement qu'un
trique d'intensité φ fait subir à un ion, dans la direction de ce champ,
libre parcours, en supposant ce champ assez faible pour que la vitesse qu
nique à l'ion soit négligeable devant sa vitesse d'agitation propre V. E
par γ l'accélération communiquée à l'ion par le champ électrique, on
notations indiquées dans le texte,

$$(7) \qquad \gamma = \frac{\varphi e}{\mu}.$$

Cette accélération produit dans la direction du champ un accroissement d
pendant la durée t du libre parcours donné par

$$(8) \qquad \varepsilon = \frac{1}{2} \gamma t^2.$$

Mais, en appelant x la longueur du libre parcours, sa durée est $t = \frac{x}{V}$,

$$(9) \qquad \varepsilon = \frac{1}{2} \gamma \frac{x^2}{V^2}.$$

Sur les N_0 ions qui, à un même moment, viennent de subir un choc,
[(3) ou (6)] que le nombre $-dN$ d'ions qui subissent un nouveau choc
stance x et la distance $x + dx$ est donné par

$$(10) \qquad -dN = \frac{N_0}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} \, dx.$$

Par définition, l'accroissement moyen E du chemin dans la direction du
à l'action de celui-ci, dans l'intervalle de deux chocs, est donné par

$$(11) \qquad N_0 E = \int_{N_0} \varepsilon \, (-dN),$$

ou, en remplaçant ε et $-dN$ par leur valeur (9) et (10), et faisant sortir du
tégration la vitesse propre V de chaque ion, en la remplaçant par la vitess
d'agitation u, il vient, avec la même remarque que ci-dessus, pour la lim
tégrale :

$$(12) \qquad N_0 E = \frac{N_0 \gamma}{2 u^2 \lambda} \int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x}{\lambda}} \, dx = \frac{N_0 \gamma \lambda^2}{u^2}, \qquad \text{d'où} \qquad E = \gamma \frac{\lambda^2}{u^2}$$

tain signe dans toute la masse du gaz : si la répartition n'est pas uniforme, il se produit *une diffusion* des ions.

Considérons en O (*fig.* 62) un élément de surface σ, dont nous prendrons le plan comme plan des XY, en le supposant horizontal pour

Fig. 62.

la commodité du langage. Si, au-dessus de ce plan, les ions du signe considéré sont plus nombreux par unité de volume qu'au-dessous, le nombre n des ions qui passera pendant l'unité de temps de haut en

---

Du reste, comme les vitesses d'agitation des ions ont lieu dans toutes les directions, E représente le chemin moyen fait par l'ensemble des ions dans la direction du champ électrique pendant le temps moyen $\frac{\lambda}{u}$ qui sépare deux chocs consécutifs. Par conséquent, la vitesse moyenne de déplacement des ions dans la direction du champ est

$$v = E\frac{u}{\lambda} = \gamma\frac{\lambda}{u} = \varphi\frac{e\lambda}{\mu u}. \tag{13}$$

On voit que la vitesse de déplacement des ions, sous l'influence du champ électrique, est bien proportionnelle à l'intensité de ce champ, avec une mobilité donnée par

$$k = \frac{e\lambda}{\mu u}, \tag{14}$$

comme il est indiqué dans le texte.

Mais remarquons que ce raisonnement suppose la pression assez élevée et le champ électrique assez faible pour que la vitesse v soit négligeable vis-à-vis de la vitesse moyenne d'agitation u. Si, au contraire, comme cela a lieu dans les tubes de Geissler, la pression est faible et l'intensité du champ électrique grande, la relation (13) est tout à fait en défaut, parce que, dans ce cas, la vitesse moyenne acquise par un centre chargé entre deux chocs est, au contraire, considérable par rapport à la vitesse d'agitation u. Un raisonnement analogue au précédent montre que, dans ce cas, v est proportionnel à la racine carrée de l'intensité φ du champ.

bas à travers σ sera plus grand que le nombre n' qui passera de bas en haut ; au bout de l'unité de temps, l'excès sera $n - n'$. Pour qu'un mouvement uniforme des ions du signe considéré dans une direction normale à σ fît passer à travers cette surface, pendant l'unité de temps, la quantité d'ions $n - n'$, il faudrait que la vitesse v de ce mouvement uniforme fût donnée (en grandeur et en signe) par

$$(1) \qquad n - n' = N\sigma v,$$

en désignant par N le nombre d'ions du signe considéré contenu dans l'unité de volume en O. La vitesse v définie par la relation (1) est ce qu'on appelle *la vitesse de diffusion* des ions.

En un point quelconque de coordonnées x, y, z, le nombre N d'ions contenus dans l'unité de volume est une fonction de x, y et z. Un raisonnement analogue à celui qu'on fait dans la Théorie cinétique, pour le cas de la diffusion d'un gaz dans un autre, donne, pour la vitesse de diffusion des ions, l'expression

$$(2) \qquad v = -D\,\frac{1}{N}\,\frac{\partial N}{\partial z},$$

où D est une constante pour une même sorte d'ions dans les mêmes conditions de température et de pression du gaz, qu'on appelle *le coefficient de diffusion*. La même analyse montre que sa valeur est donnée par

$$(3) \qquad D = \frac{\lambda u}{3},$$

λ et u représentant, comme ci-dessus, le libre parcours moyen de l'ion et sa vitesse moyenne d'agitation (1).

---

(1) Voici la démonstration de ces deux relations. Pour simplifier, nous supposerons que les ions du signe considéré sont animés tous d'une même vitesse, égale à la moyenne quadratique u de leur vitesse réelle d'agitation ; on obtient ainsi le même résultat que par un raisonnement plus rigoureux.

Considérons en A (fig. [illegible]) un élément de volume dv contenant un nombre $N\,dv$ d'ions du signe considéré. Dans un temps t, le chemin parcouru par un ion est ut et le nombre de chocs en moyenne est $\frac{ut}{\lambda}$, puisque λ est le libre parcours moyen ; si donc P représente le nombre des ions contenus dans un certain volume, $P\frac{ut}{\lambda}$ représente le nombre total des chocs de ces P ions pendant le temps t. Remarquons que, si t est très petit, chaque ion aura au plus subi un choc. Par conséquent, le nombre

On doit à M. Townsend d'avoir mesuré les coefficients de diffusion pour les ions des deux signes, par une méthode dont nous nous contenterons de donner le principe.

Si une surface conductrice est en contact avec un gaz ionisé, comme nous l'avons déjà vu, par suite du phénomène d'influence électrique, les ions sont attirés par la paroi métallique ; il en résulte qu'au contact

---

des ions qui s'échappent du volume dv pendant le temps dt, ayant subi pendant ce temps un choc dans ce volume, est $N\,dv\,\frac{u\,dt}{\lambda}$. En appelant r la distance OA et θ l'angle AOZ, l'angle solide sous lequel on voit de A l'élément de surface σ est $\frac{\sigma\cos\theta}{r^2}$; par conséquent, le nombre des ions lancés par l'élément de volume dv à l'intérieur de cet angle solide, parmi les ions que nous venons de considérer, est $\frac{u\mathrm{N}}{\lambda}\,dv\,dt\,\frac{\sigma\cos\theta}{4\pi r^2}$. Mais nous savons que la fraction de ces ions qui parcourent la distance r après un choc, c'est-à-dire qui traversent l'élément de surface σ, est seulement $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ [relation (6) de la note 1 du paragraphe précédent]. Il en résulte que le nombre d'ions dn lancés par A pendant le temps dt, qui ont subi pendant ce temps un choc dans l'élément de volume dv et qui traversent l'élément de surface σ, est donné par

$$(1)\qquad dn = \frac{u\mathrm{N}\sigma\cos\theta}{4\pi r^2\lambda}\,e^{-\frac{r}{\lambda}}\,dv\,dt.$$

En désignant par φ l'angle du plan AOZ avec le plan XOZ, l'élément de volume dv peut être remplacé par son expression en coordonnées sphériques $dv = r^2\sin\theta\,d\varphi\,d\theta\,dr$; d'où

$$(2)\qquad dn = \frac{u\mathrm{N}\sigma\cos\theta\sin\theta}{4\pi\lambda}\,e^{-\frac{r}{\lambda}}\,d\varphi\,d\theta\,dr\,dt.$$

Pour avoir tous les ions qui passent de haut en bas à travers la surface σ pendant le temps dt, il faut intégrer cette expression pour tout l'espace situé au-dessus du plan XOY.

Comme les seuls points de cette région qui envoient des ions à travers σ sont à une distance de O de l'ordre de grandeur de λ, c'est-à-dire très faible, on peut développer la fonction N de x, y, z en série, en se bornant aux termes du premier degré, et écrire

$$(3)\qquad \mathrm{N} = \mathrm{N}_0 + x\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial x} + y\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial y} + z\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial z},$$

expression dans laquelle il faut remplacer x, y et z par leurs valeurs respectives $r\sin\theta\cos\varphi$, $r\sin\theta\sin\varphi$ et $r\cos\theta$. Dans l'intégration du terme en $\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial x}$ et en $\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial y}$ on a alors en facteur l'intégrale $\int_0^{2\pi}\cos\varphi\,d\varphi$ ou $\int_0^{2\pi}\sin\varphi\,d\varphi$, qui est nulle et qui annule le terme ; par un calcul très facile on trouve finalement, pour le nombre

immédiat de la paroi, le gaz ne contient plus d'ions et qu'il se produit une diffusion des ions de la masse vers la paroi conductrice. Le nombre d'ions qui disparaissent ainsi dans l'unité de temps dépend du coefficient de diffusion D_1 ou D_2 du genre d'ions considéré.

Dans les expériences de M. Townsend un courant de gaz parcourait un long tube de laiton $A_1 A_1$ (*fig.* 63); des rayons de Röntgen, pénétrant par une fenêtre W_1 fermée par une plaque d'aluminium, ionisaient le gaz assez faiblement; celui-ci passait ensuite à travers un système T_1 formé par une douzaine de tubes de laiton placés parallèlement l'un à l'autre (deux sont seulement représentés sur la figure) et portés par des plaques de laiton fermant exactement le tube ; ces tubes, tous de même longueur (10^{cm}) et de même diamètre ($0^{cm},3$), sont assez étroits pour que la disparition des ions par diffusion soit considérablement plus grande que la disparition par suite de la recombinaison des ions, pendant le temps du parcours. Le courant gazeux, en partie désionisé ainsi, traversait une toile métallique fixée

---

d'ions n qui traversent σ de haut en bas pendant l'unité de temps $\left(n = \frac{1}{dt}\int dn\right)$:

$$n = u\sigma\left(\frac{N_0}{4} + \frac{\lambda}{6}\frac{\partial N}{\partial z}\right). \tag{4}$$

Un calcul tout semblable donne le nombre n' d'ions qui traversent σ pendant l'unité de temps de bas en haut :

$$n' = u\sigma\left(\frac{N_0}{4} - \frac{\lambda}{6}\frac{\partial N}{\partial z}\right). \tag{5}$$

D'où, pour l'excès des ions qui passent d'un sens sur l'autre à travers σ pendant le temps dt :

$$n - n' = u\sigma\frac{\lambda}{3}\frac{\partial N}{\partial z}. \tag{6}$$

En égalant cette expression de $n - n'$ à celle de la relation (1) du texte donnant la définition de la vitesse de diffusion, il vient

$$v = -\frac{\lambda u}{3}\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial z}. \tag{7}$$

D'où, en posant

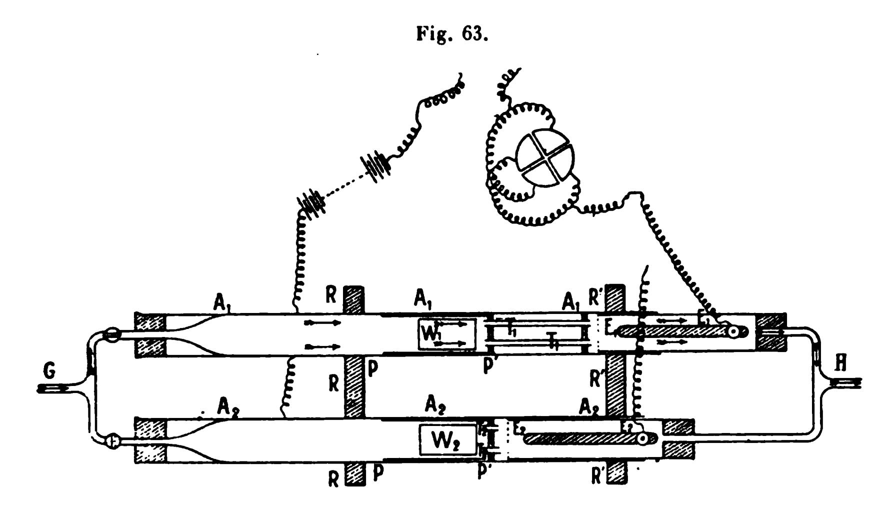
$$D = \frac{\lambda u}{3}, \tag{8}$$

la relation

$$v = -D\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial z}. \tag{9}$$

aux parois du tube $A_1 A_1$, et circulait ensuite autour d'une tige métallique $E_1 E_1$, isolée du tube et reliée à un électromètre. On pouvait, en mesurant le courant de saturation obtenue entre cette tige et les

Fig. 63.



parois du tube (n° 5), connaître la quantité des ions d'un certain signe existant encore dans le gaz après la traversée des tubes T_1.

Or M. Townsend, en partant de la formule de définition du coefficient de diffusion (2), est arrivé à établir la relation suivante :

$$(4) \qquad R = A_1 e^{-\beta_1 \frac{Dl}{v}} + A_2 e^{-\beta_2 \frac{Dl}{v}},$$

où R représente le rapport $\frac{n}{n_0}$ entre le nombre n d'ions du signe étudié qui existe à la sortie des tubes T_1, de longueur l, au nombre n_0 des ions de ce signe qui existent à l'entrée de ces tubes pour le même volume de gaz; v le volume de gaz écoulé dans l'unité de temps; A_1, A_2, ainsi que β_1, β_2 étant des coefficients connus.

La disposition expérimentale ne permettant pas de mesurer n_0, M. Townsend fait ensuite passer le gaz dans un tube $A_2 A_2$, semblable au tube $A_1 A_1$, sauf que les tubes étroits en laiton T_2 sont beaucoup plus courts (1^{cm}).

Désignons par l_1 et l_2 les longueurs des tubes T_1 et T_2, par R_1 et R_2 les valeurs de R correspondantes, enfin par n_1 et n_2 les nombres d'ions du signe considéré dans l'unité de volume pour l'un et l'autre

tube ; en faisant agir la même source de rayons Röntgen dans des conditions identiques pour les deux tubes, la valeur n_0 du nombre d'ions à l'entrée des tubes T_1 ou T_2 est la même, et l'on a

$$(5) \qquad \frac{R_1}{R_2} = \frac{\frac{n_1}{n_0}}{\frac{n_2}{n_0}} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1}{I_2},$$

I_1 et I_2 étant les intensités des deux courants de saturation mesurés par l'électromètre. En remplaçant R_1 et R_2 par leur expression (4), on obtient une équation où la seule inconnue est le coefficient de diffusion D.

Bien entendu, pour éviter les irrégularités de l'ampoule de Crookes fournissant les rayons Röntgen, on croisait plusieurs fois les expériences, en faisant alternativement passer le gaz dans les tubes T_1 et T_2.

Une correction était nécessaire pour tenir compte de la disparition des ions par recombinaison pendant le trajet, depuis l'entrée des tubes T jusqu'à l'endroit où ils étaient recueillis ; nous n'indiquerons pas le moyen employé pour faire cette correction, qui était très petite.

Pour étudier successivement le coefficient de diffusion des ions des deux espèces, les tiges métalliques $E_1 E_1$ et $E_2 E_2'$ étaient successivement portées à des potentiels plus élevés et plus bas que le potentiel du tube $A_1 A_1$ ou $A_2 A_2$.

Voici les résultats obtenus par M. Townsend. Ces valeurs correspondent à la pression atmosphérique et à la température ordinaire.

Gaz secs.

	D_1 (ions négatifs).	D_2 (ions positifs).	$\frac{D_1}{D_2}$
Air	0,043	0,028	1,54
Oxygène	0.0396	0,025	1,58
Hydrogène	0,190	0,123	1,54
Anhydride carbonique	0,026	0,023	1,13

Gaz saturés de vapeur d'eau.

Air	0,035	0,032	1,09
Oxygène	0,0358	0,0288	1,24
Hydrogène	0,142	0,128	1,11
Anhydride carbonique	0,0255	0,0245	1,04

Nous allons voir toute l'importance de ces déterminations.

7. Constitution des ions. — Si l'on compare le coefficient de diffusion des ions à celui des molécules du gaz [1] dans lequel les ions sont formés, on voit que ce dernier est notablement plus grand. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'air est 0,150, tandis que dans l'air celui des ions positifs est 0,028 et celui des ions négatifs 0,043. On doit conclure de là que les ions sont plus gros que les molécules des gaz dans lesquels ils se forment, et que les ions positifs sont plus gros que les ions négatifs correspondants. Ce dernier point est bien d'accord avec le fait signalé plus haut que la mobilité des ions négatifs est plus grande que celle des ions positifs.

Il paraît probable, dès lors, qu'un ion est formé par un centre chargé primitif, dû au dédoublement de la molécule gazeuse par l'action ionisante, qui s'est entouré par attraction électrique d'un petit nombre de molécules neutres, de façon à former une agglomération ayant la même charge électrique que le centre chargé primitif, mais d'une masse plus grande que celle d'une molécule.

Nous verrons plus loin que cette manière de voir est pleinement confirmée par les conditions de formation des ions.

8. Comparaison de la charge d'un ion et de celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. — La valeur des mobilités et celle des coefficients de diffusion va nous permettre de comparer la charge d'un ion à celle que porte chaque atome d'hydrogène dans l'électrolyse et de voir qu'il y a égalité entre ces charges.

Des expressions de ces deux grandeurs

$$D = \frac{\lambda u}{3}, \qquad k = \frac{e\lambda}{\mu u}$$

on déduit, par division,

$$\frac{D}{k} = \frac{\mu u^2}{3e}. \tag{1}$$

Or, μu^2 représente la force vive moyenne d'un ion.

Pour avoir cette force vive, adressons-nous à la théorie cinétique des gaz. Celle-ci établit entre la pression p d'une masse de gaz contenant n molécules de masse μ', dont la vitesse d'agitation moyenne

---

(1) Le coefficient de diffusion d'un gaz se déduit d'expériences sur le frottement au sein du gaz considéré.

est u', et le volume v de cette masse de gaz la relation

$$pv = n\frac{\mu' u'^2}{3}. \tag{2}$$

D'autre part, en appelant m la masse de ce gaz, M sa masse moléculaire et T sa température absolue, on a la relation bien connue, concernant, comme la relation (2), un gaz parfait :

$$pv = 8,266.10^7\,T\frac{m}{M}. \tag{3}$$

En appelant K le nombre de molécules qui se trouvent dans une molécule-gramme, on a

$$M = K\mu', \qquad m = n\mu', \qquad \text{d'où} \qquad \frac{m}{M} = \frac{n}{K}. \tag{4}$$

et, en substituant dans (3),

$$pv = 8,266.10^7\,T\frac{n}{K}. \tag{5}$$

En égalant les expressions de pv données par (3) et (5), il vient

$$\frac{\mu' u'^2}{3} = \frac{8,266.10^7}{K}\,T. \tag{6}$$

Puisque K est une même constante pour tous les gaz, on voit que la force vive moyenne d'une molécule $\mu' u'^2$ est égale à la température absolue T, multipliée par un facteur qui est le même pour tous les gaz : pour une même température, la force vive moyenne des divers gaz a la même valeur. Par conséquent, lorsque différents gaz sont mélangés, et, par conséquent, ont la même température, la force vive moyenne des molécules de ces divers gaz est la même. On doit en conclure que les ions mélangés à un gaz ont aussi même force vive moyenne que les molécules neutres du gaz : $\mu u^2 = \mu' u'^2$ et, par conséquent, d'après (6),

$$\frac{\mu u^2}{3} = \frac{8,266.10^7}{K}\,T. \tag{7}$$

En portant cette valeur dans (1), il vient

$$\frac{D}{k} = \frac{8,266.10^7}{Ke}\,T, \qquad \text{d'où} \qquad Ke = 8,266.10^7\,T\frac{k}{D}. \tag{8}$$

D'autre part, nous savons qu'en appelant e' la valeur absolue de la charge portée par un ion électrolytique monovalent pendant l'électrolyse, on a : $Ke' = 9618$ unités électromagnétiques C. G. S. (Chap. II, n° 4) ou, en unités électrostatiques,

$$Ke' = 9618.3.10^{10} = 2,885.10^{14}. \tag{9}$$

En divisant membre à membre les relations (8) et (9), il vient :

$$\frac{e}{e'} = \frac{8,266.10^7}{2,885.10^{14}} \mathrm{T} \frac{k}{\mathrm{D}} = 2,865.10^{-7} \mathrm{T} \frac{k}{\mathrm{D}}, \tag{10}$$

k devant être exprimé en unités électrostatiques.

L'expérience a montré que la valeur de $\frac{k}{\mathrm{D}}$ était, aux erreurs d'expériences près, la même, à une même température T, pour les deux sortes d'ions, et quel que soit le gaz où les ions ont pris naissance. La relation (10) montre alors que la charge d'un ion est, en valeur absolue, la même quel que soit le signe de l'ion (nous l'avions déjà établi pour les deux sortes d'ions d'un même gaz), mais aussi quel que soit le gaz où les ions se sont formés : *tous les ions portent la même charge en valeur absolue*.

Pour comparer cette charge à celle e' de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, introduisons dans la formule les valeurs relatives aux ions négatifs qui se forment dans l'air pour la température de 15° : $k = 560$, $\mathrm{D} = 0,043$; en faisant $\mathrm{T} = 273 + 15 = 288$. Il vient

$$\frac{e}{e'} = 2,865.10^{-7}.288 \frac{560}{0,043} = 1,07. \tag{11}$$

Ce rapport ne diffère de l'unité que d'une quantité rentrant absolument dans les erreurs de détermination de k et de D ; donc :

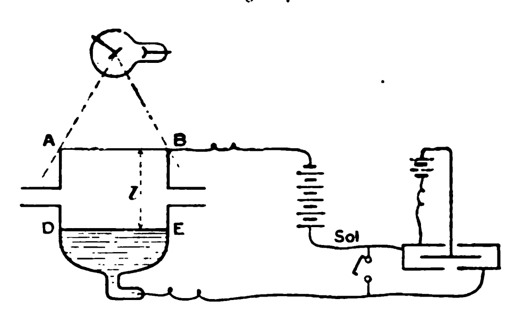
La charge électrique d'un ion gazeux quelconque est la même en valeur absolue que la charge transportée dans l'électrolyse par un atome d'hydrogène (ou d'un métal monovalent quelconque).

9. Valeur absolue de la charge d'un ion. — On doit à M. J.-J. Thomson la mesure en valeur absolue de la charge électrique d'un ion. Sa méthode consiste à mesurer, d'une part, l'intensité du courant qui se produit à travers un gaz ionisé placé dans un champ d'intensité connue, d'autre part, le nombre d'ions des deux signes contenus

dans ce gaz par unité de volume. Ce dernier résultat était obtenu en comptant, en quelque sorte, le nombre des gouttes d'eau qu'une brusque détente produit au sein de la masse du gaz saturé de vapeur d'eau.

Pour cela, M. J.-J. Thomson s'est servi d'un appareil à détente analogue à celui représenté figure 58, mais dans lequel le ballon était remplacé par le vase ABED représenté figure 64. Une lame d'aluminium horizontale AB ferme le vase ([1]), et permet aux rayons

Fig. 64.



Röntgen, produits par une ampoule de Crookes placée au-dessus, de la traverser et d'ioniser le gaz. Cette lame d'aluminium communique avec l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs, dont l'autre pôle est relié à une des paires de quadrants de l'électromètre. Une masse d'eau occupe le fond du vase et communique avec l'autre paire de quadrants. Au début, comme nous l'avons déjà expliqué, on fait communiquer par un pont les deux paires de quadrants, et l'on établit ainsi un champ électrique entre les surfaces conductrices parallèles AB et ED. Ce champ persiste après la rupture des communications entre les quadrants. En appelant V la différence de potentiel des deux pôles de la batterie d'accumulateurs et l la distance des deux plans AB et ED, l'intensité de ce champ est $\frac{V}{l}$. L'électromètre étant gradué,

---

([1]) La lame d'aluminium était recouverte à l'intérieur du ballon par une feuille de papier buvard humectée d'eau, pour empêcher que les rayons Röntgen ne donnent naissance, en frappant le métal, à des rayons secondaires (de M. Sagnac), et ne produisent une ionisation anormale près de la plaque. M. Langevin a trouvé, en effet que ce résultat est pratiquement nul quand la surface du métal est mouillée.

comme il a été expliqué au n° 5, on mesure l'intensité du courant que ce champ électrique détermine dans le gaz ionisé.

Désignons par N le nombre des ions négatifs et par P le nombre des ions positifs par unité de volume, par S la section droite du vase cylindrique ABED, par k_1 et k_2 les mobilités des ions négatifs et des ions positifs, enfin par e la valeur absolue de la charge d'un ion; on a pour la quantité d'électricité recueillie par ED pendant l'unité de temps, c'est-à-dire pour l'intensité I du courant qui se produit à travers le gaz,

$$\text{(1)} \qquad I = Sk_1 \frac{V}{l} Ne + Sk_2 \frac{V}{l} Pe.$$

Or, dans l'air saturé de vapeur d'eau, les mobilités des deux sortes d'ions sont sensiblement les mêmes et connues ($k_2 = k_1 = k = 430$); la relation (1) devient donc

$$I = Sk \frac{V}{l} (N + P)e,$$

ce qui fait connaître $(N + P)e$.

L'expérience de détente va fournir N + P. Si l'on produit, en effet, une détente de degré connu $\frac{v_2}{v_1}$ assez considérable pour que des gouttes d'eau se forment autour de tous les ions positifs et négatifs, il y aura N + P gouttes d'eau par unité de volume. En observant la chute lente du nuage ainsi formé, on peut mesurer la vitesse de la chute U. Cette mesure fait connaître le rayon des gouttes d'eau formées. En appelant, en effet, g l'intensité de la pesanteur, η le coefficient de frottement intérieur du gaz (air) dans lequel tombent les gouttes, qui est connu, r le rayon de ces gouttes, D la densité de l'eau (= 1), cette vitesse U est donnée par la relation

$$\text{(3)} \qquad U = \frac{2Dgr^2}{9\eta}.$$

Cette relation nous fournit le rayon r de chacune des gouttes d'eau, et, par conséquent, leur masse.

D'autre part, le degré de détente $\frac{v_2}{v_1}$, facile à obtenir en mesurant la pression du gaz avant et après la détente, quand il est revenu à la température ambiante (n° 3), fait connaître la masse M d'eau condensée

pour une masse de gaz occupant l'unité de volume avant la détente, et l'on a

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 D(N + P), \tag{4}$$

relation qui fournit la valeur de $N + P$, et, par conséquent, puisque $(N + P)e$ est connu par la mesure de l'intensité du courant, la valeur de e.

Dans une première série d'expériences, faites en 1898-1899, M. J.-J. Thomson a trouvé ainsi

$$e = 6,5.10^{-10} \text{ unités électrostatiques C. G. S.}$$

Dans une seconde série d'expériences, faites en 1901-1902, où, mieux que dans la première série, il s'est assuré que tous les ions présents avaient provoqué la condensation de la vapeur autour d'eux, et où il a substitué à l'ionisation par les rayons Röntgen celle provoquée par un sel de radium, ce qui donne une ionisation plus constante, il a trouvé

$$e = 3,4.10^{-10} \text{ unités électrostatiques,}$$

ou

$$1,1.10^{-20} \text{ unités électromagnétiques C. G. S.}$$

C'est ce nombre qui doit être préféré.

C'est là un des résultats les plus importants pour l'étude des ions. D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent (travaux de M. Townsend), ce nombre représente aussi la charge transportée dans l'électrolyse par un atome d'hydrogène ou d'un métal monovalent quelconque. Nous avons déjà vu aussi (Chap. II, n° 8) comment postérieurement (1907) M. Pellat, en s'appuyant uniquement sur les données des phénomènes électrolytiques, était arrivé à trouver que la valeur de cette charge devait être un peu inférieure à $1,6.10^{-20}$ unités électromagnétiques C. G. S.

L'accord remarquable de ces deux résultats, obtenus par des voies entièrement différentes, est une belle confirmation de l'exactitude de la théorie des ions.

10. **Gros ions.** — Les ions d'un même signe, produits par l'action des rayons Röntgen, par le phénomène de Hertz, par l'action

des corps radioactifs, par les rayons cathodiques dans l'expérience de Lenard, présentent tous la même mobilité, donnent le même nombre pour le quotient de leur charge par leur masse, les mêmes coefficients de diffusion, font condenser la vapeur d'eau pour les mêmes degrés de détente, etc., en un mot sont identiques, quelle que soit leur provenance : ce sont les *ions ordinaires* ou *petits ions*.

Mais il existe aussi des centres chargés dans les gaz dont la mobilité, sensiblement la même pour les ions des deux signes, est considérablement plus faible, mille fois moindre en moyenne. Comme ils portent la même charge électrique que les ions ordinaires, il faut en conclure que leur masse est beaucoup plus considérable que celle des petits ions; de là le nom de *gros ions* qu'on leur a donné.

Signalés d'une façon plus ou moins hypothétique par divers physiciens, leur existence a été mise hors de doute, et leurs propriétés ont été bien étudiées surtout par M. Eugène Bloch.

Une de leurs propriétés les plus remarquables, et qui avait attiré l'attention sur eux, c'est qu'ils provoquent la condensation de la vapeur d'eau dès que celle-ci est simplement saturante, tandis que les ions ordinaires ne provoquent que la condensation de la vapeur d'eau, non seulement sursaturante, mais encore ayant un degré de sursaturation assez élevé. Les gros ions se comportent donc, à ce point de vue, comme des grains de poussière, et les travaux de M. Bloch l'ont amené à les considérer, en effet, comme des grains de poussière (solides ou liquides) constitués autour de centres électrisés identiques à ceux des ions ordinaires.

La vapeur, qui s'échappe par un tube effilé d'un ballon où l'eau bout, n'est que saturante ou à peine sursaturante; aussi les gaz ionisés, qui font condenser le jet de vapeur, contiennent de gros ions; c'est le moyen le plus simple d'en reconnaître la présence.

Ces gros ions existent donc dans les gaz ionisés par l'aigrette positive ou négative. Ils existent presque toujours aussi dans les gaz qui viennent d'être préparés par voie chimique. Ils se produisent, en particulier, abondamment dans l'air au voisinage d'un bâton de phosphore, dans les conditions où se produit la phosphorescence. C'est pourquoi la présence d'un bâton de phosphore dans le voisinage d'un électroscope chargé le décharge, fait reconnu déjà dès 1855 par Matteucci, et qu'une abondante condensation se produit

quand on approche d'un jet de vapeur un bâton de phosphore, fait qui fut constaté pour la première fois par Barus en 1893 (1).

Les gaz refroidis issus d'une flamme présentent aussi de gros ions, puisqu'ils font condenser le jet de vapeur; mais la mobilité de ces centres chargés augmente avec la température, d'après les travaux de M. Mac Clelland (1898) : ils passent de la mobilité des gros ions pour la température ordinaire, à une mobilité sept fois plus grand pour la température de 230° : ceci fait présumer qu'à la haute température de la flamme, la mobilité serait encore beaucoup plus grande. D'autres travaux ont montré, du reste, que dans la flamme existaient des centres chargés négatifs d'une mobilité excessivement grande, même par rapport à celle des ions ordinaires, et que nous étudions un peu plus loin sous le nom de *corpuscules*.

11. L'air atmosphérique est faiblement ionisé. — MM. Elster et Geitel ont montré que notre atmosphère renfermait normalement des ions ordinaires positifs et négatifs. Ils sont dus à une cause d'ionisation faible mais incessante, car, si celle-ci ne persistait pas, l'ionisation de l'air disparaîtrait par suite de la recombinaison des ions des deux signes (2).

La présence de ces ions explique que les conducteurs électrisés, même parfaitement isolés par leur support, finissent pourtant par être déchargés. Prenons, par exemple, un électroscope à feuilles d'or, dont la tige qui réunit la boule extérieure aux feuilles intérieures passe dans un bouchon en paraffine, le meilleur des isolants. L'électroscope étant chargé, et la boule exposée à l'air libre, l'électroscope se décharge lentement. Mais, si l'on vient à recouvrir la boule par une cloche, comme on le fait quand l'instrument ne sert pas, pour abriter la paraffine contre l'accès des poussières, le rapprochement des

(1) En répétant cette expérience, il faut se défier de l'inflammation du phosphore, qui se produit très facilement. Le mieux est de placer le phosphore à quelques décimètres du jet et de souffler doucement pour que le courant d'air transporte les ions du phosphore au jet de vapeur.

(2) Une des hypothèses les plus plausibles sur la cause de cette ionisation incessante serait la présence dans l'air de petites quantités de ces gaz qui constituent l'*émanation* des substances radioactives.

D'autre part, Lenard a constaté que la lumière ultra-violette, de longueur d'onde extrêmement courte, provoquait l'ionisation; cette propriété pourrait, peut-être, expliquer l'ionisation de l'atmosphère.

feuilles d'or cesse bientôt de se produire; les ions ayant fini par disparaître autour de la boule et dans l'intérieur de la cage close, la décharge ne se produit plus. Cette décharge n'était donc pas due à un défaut d'isolement.

Aujourd'hui, l'étude de la quantité d'ions par unité de volume que renferme l'air atmosphérique a été introduite en Météorologie : on fait circuler l'air à l'intérieur d'un condensateur cylindrique, dont les armatures sont portées à des potentiels assez différents pour obtenir le courant de saturation à travers le gaz, et recueillir ainsi sur l'armature isolée la totalité des ions d'un certain signe contenus dans l'air analysé. La mesure de la quantité d'électricité apportée à cette armature au moyen d'un électromètre gradué, et suivant les indications données au n° 5, ainsi que la mesure du débit dans l'écoulement de l'air à travers le condensateur, fournissent les données nécessaires.

Tout récemment, M. Langevin a reconnu en outre dans l'air atmosphérique la présence de gros ions.

L'existence dans l'air de centres chargés explique bien certains phénomènes atmosphériques connus depuis longtemps.

Considérons, en particulier, une masse d'air d'abord non saturée de vapeur d'eau qui s'élève dans l'atmosphère et, par conséquent, se détend (¹). Le refroidissement provenant de cette détente amène la température à être celle pour laquelle la quantité de vapeur contenue est saturante. A ce moment, de la vapeur se condense autour des poussières et des gros ions, et indistinctement sur les gros ions positifs ou négatifs. Il se forme ainsi un nuage neutre au point de vue électrique. Ce nuage, en vertu de son poids, va descendre par rapport à la masse d'air où il s'est formé. Cette masse d'air, dépouillée ainsi des germes pouvant amener la condensation de la vapeur saturante, va en s'élevant, en se refroidissant davantage par conséquent, atteindre des températures pour lesquelles la quantité de vapeur qu'elle renferme va devenir de plus en plus sursaturante, jusqu'à ce que la sursaturation atteigne la valeur qui convient pour la condensation autour des ions ordinaires négatifs, plus faible, comme nous le savons, que celle qui est nécessaire pour la condensation autour des ions positifs. Il se forme donc ainsi un second nuage qui est négativement élec-

(¹) Nous rappelons que, dans l'axe d'un tourbillon aérien, touchant le sol par sa base, il y a un courant d'air ascendant.

trisé. C'est seulement si la masse d'air s'élève encore beaucoup plus haut, qu'il pourra se former un nuage positivement électrisé par condensation de la vapeur autour des ions positifs. Mais on voit, par là, que les nuages négatifs doivent être plus fréquents, et se former plus près du sol que les nuages positifs. Ceci est bien d'accord avec les faits constatés depuis longtemps en Météorologie.

Si les ions ou, d'une façon plus générale, les germes de condensation, sont nombreux par unité de volume, la masse d'eau condensée se répartissant sur un grand nombre de centres, les gouttes sont fines, et elles tombent très lentement, la vitesse de chute variant en raison directe du carré du diamètre des gouttes. Dans ce cas, il n'y a pas de pluie. Mais, si les centres de condensation sont peu nombreux, comme cela a lieu dans une masse d'air déjà en partie privée de ses germes par des condensations antérieures, la masse d'eau se répartissant sur un petit nombre de centres, les gouttes sont grosses, et tombent rapidement : il pleut. On comprend aussi par là que les pluies chargées positivement doivent être beaucoup plus rares que les pluies chargées négativement, comme on l'avait constaté depuis longtemps.

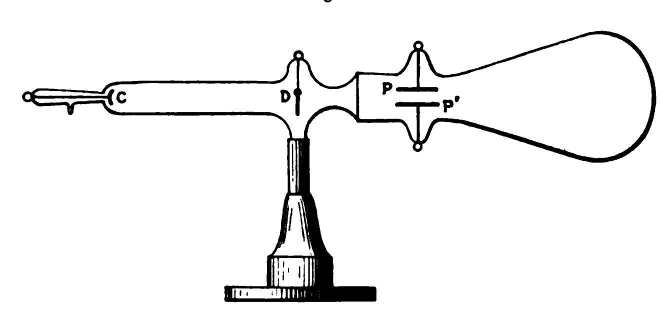
L'électricité négative, ramenée constamment au sol par la pluie, entretient la quantité d'électricité répandue à sa surface, qui en moyenne est négative, malgré les causes de déperdition qui peuvent se produire. Or, cette couche d'électricité négative à la surface du sol est assez importante, comme le montre l'observation de la variation du potentiel dans le voisinage du sol $\left(4\pi\sigma = -\frac{dV}{dn}\right)$, pour expliquer, du moins en grande partie, l'intensité du champ électrique atmosphérique, cause de la plupart des phénomènes électriques dont notre atmosphère est le siège.

12. **Étude des rayons cathodiques.** — Nous avons vu (Liv. I, Chap. VII, n° 10) la production des rayons cathodiques dans les ampoules de Crookes et quelques propriétés de ces rayons, en particulier, leur nature matérielle, ainsi que la charge d'électricité négative qu'ils transportent avec eux (expériences de M. J. Perrin). Nous allons, maintenant, compléter cette étude.

Si, dans l'intérieur d'un tube de Crookes, on dispose deux plateaux métalliques P et P′, formant les armatures d'un condensateur (*fig.* 65),

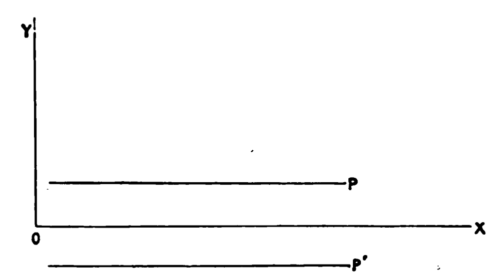
ɘsquelles passe un faisceau de rayons cathodiques, et si, en à des potentiels différents ces deux armatures, on établit lles un champ électrique d'intensité φ, les particules chargées ement, qui constituent les rayons cathodiques, sont déviées ɔtion du champ électrique en se rapprochant de l'armature

Fig. 65.



:. Désignons par ε la charge en valeur absolue d'une de ces les; la force qui agit sur elle a pour valeur $\varepsilon\varphi$. C'est une ɔnstante, perpendiculaire à la vitesse de ces particules avant trée dans le champ électrique ; elles décriront donc des arcs de le. Prenons (*fig.* 66) un axe des X, suivant la ligne droite

Fig. 66.



par la particule avant son entrée dans le champ, et un axe ɔerpendiculaire au précédent dans la direction du champ élec- qui règne entre les plateaux P et P', mais de sens inverse, en t sur l'axe des X, comme origine O, l'entrée de cet axe dans np électrique.

ésignant par μ la masse de la particule et par v sa vitesse avant

d'entrer dans le champ électrique, on a pour ses coordonnées, après un parcours correspondant à un temps t dans le champ,

$$(1) \qquad x = vt \quad \text{et} \quad y = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\varphi}{\mu}t^2, \quad \text{d'où} \quad y = \frac{\varepsilon\varphi x^2}{2\mu v^2}.$$

On voit effectivement le faisceau de rayons cathodiques [qui peut être nettement délimité par un diaphragme D placé en avant de la cathode C et percé d'un trou (*fig.* 65)] s'infléchir vers le plateau positif *sans se disperser*. Ce dernier point montre que les trajectoires de toutes les particules sont parallèles et, par conséquent, que le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu v^2}$ a la même valeur pour chacune, ce qui fait déjà présumer qu'elles sont toutes identiques entre elles. En outre, la position du point où tombe le faisceau dévié, sur les parois du verre, ou sur une plaque luminescente mise à cet effet, fournit, pour une valeur de x donnée, la valeur de y correspondante ; comme on connaît l'intensité φ du champ électrique, on obtient ainsi la valeur du quotient $\frac{\varepsilon}{\mu v^2}$ par la relation (1).

Nous avons vu qu'un champ magnétique déviait un faisceau de rayons cathodiques. En effet, une particule portant une charge électrique de valeur absolue ε, étant lancée avec une vitesse v dans un champ magnétique d'intensité H, la vitesse faisant un angle α avec la direction de champ est soumise à une force électromagnétique perpendiculaire à la direction du champ et à la direction de la vitesse, dirigée à la gauche d'un observateur couché dans le sens de la vitesse et regardant dans le sens du champ si la charge est positive, à la droite du même observateur si la charge est négative, cette force ayant une intensité f donnée par

$$(2) \qquad f = v\varepsilon H \sin\alpha \text{ (1)}.$$

---

(1) Voici comment on peut établir simplement cette relation :

Considérons un tube cylindrique, de section s, plein d'un électrolyte monovalen normal, de façon qu'étant parcouru par un courant, les anions et les cations aien[t] en valeur absolue, la même vitesse de déplacement v. Si i est l'intensité du couran[t] ce tube, placé dans un champ magnétique uniforme d'intensité H, faisant un angle avec la direction du courant, est soumis à une force perpendiculaire à la direction du courant et à celle du champ, dirigée à la gauche d'un observateur couché dans le sens du courant et regardant dans le sens du champ, et ayant une intensité F, pour

On peut remarquer que la force agissant sur la particule est la même que celle qui agirait sur un élément de courant de longueur l, ayant une intensité i donnée par $il = \varepsilon v$, dirigé suivant la direction de la vitesse de la particule, dans le sens de cette vitesse si la particule est chargée positivement, en sens inverse si elle est chargée négativement.

Une particule électrisée lancée avec une vitesse v dans un champ magnétique uniforme, perpendiculairement aux lignes de force de ce champ, doit donc avoir sa trajectoire dans un plan perpendiculaire à la

---

une longueur l du tube, donnée par

(1) $$F = liH \sin \alpha.$$

Désignons par p le nombre de cations et par n le nombre d'anions contenus dans l'unité de volume de l'électrolyte (on a $p = n$, mais peu importe pour ce qui suit); en désignant par ε la valeur absolue de la charge portée par chacun de ces ions électrolytiques, on a, d'après la définition même de l'intensité du courant,

(2) $$i = sv(p + n)\varepsilon,$$

d'où

(3) $$F = lsv(p + n)\varepsilon H \sin \alpha.$$

Chacun des ions, en se déplaçant dans le champ magnétique, est soumis à une force électromagnétique, qu'il s'agit précisément d'évaluer. Nous admettrons que, si deux particules sont lancées avec la même vitesse, suivant la même direction dans le même champ magnétique, l'une portant une certaine charge positive, l'autre une charge négative égale en valeur absolue, la force électromagnétique agissant sur chacune d'elles a la même intensité, la même direction, mais est de sens opposé, le sens de cette force changeant avec le sens de la vitesse. Alors les anions et les cations de l'électrolyte parcouru par le courant dans le champ magnétique uniforme sont soumis à des forces de même intensité, de même direction et de même sens, puisque la vitesse des anions est de sens contraire à celle des cations. En appelant f l'intensité commune à chacune de ces forces, comme il y a dans la portion du tube de longueur l un nombre d'ions égal à $sl(p + n)$, la résultante de toutes ces forces parallèles et de même sens est $sl(p + n)f$; c'est cette résultante qui est précisément la force électromagnétique, d'intensité F, qui agit sur la portion du tube de longueur l; on a donc

(4) $$sl(p + n)f = F = slv(p + n)\varepsilon H \sin \alpha,$$

d'où

$$f = v\varepsilon H \sin \alpha.$$

En outre, chacune des forces agissant sur les ions ayant même direction et même sens que leur résultante, on trouve bien pour la direction et le sens de celles-ci ce qui est indiqué plus haut.

direction du champ. D'autre part, comme la force électromagnétique agissant sur la particule est toujours normale à la vitesse, elle n'a pas de composante tangentielle, et la vitesse doit demeurer constante. Cette force électromagnétique est ainsi la force centripète, de façon qu'en appelant R le rayon de courbure de l'arc de trajectoire au point considéré, μ la masse de la particule, on a pour cette force l'expression

$$f = \frac{\mu v^2}{R}. \tag{3}$$

En égalant les valeurs de f données par (2) et (3), il vient, avec $\sin \alpha = 1$, puisque la vitesse est ici normale au champ :

$$\frac{\mu v^2}{R} = v \varepsilon H, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\mu v}{\varepsilon} = RH. \tag{4}$$

On voit que le rayon de courbure R est constant, puisque toutes les autres grandeurs qui entrent dans la relation (4) sont constantes : la trajectoire est un arc de cercle. L'expérience montre que le faisceau de rayons cathodiques n'est pas dispersé par l'action du champ magnétique, ce qui prouve que le quotient $\frac{\mu v}{\varepsilon}$ a la même valeur pour toutes les particules qui composent ce faisceau. La mesure de la déviation produite par le champ magnétique sur celui-ci fournit le rayon de courbure R de l'arc de trajectoire dans le champ d'intensité connue H. On obtient donc, d'après (4), la valeur du quotient $\frac{\mu v}{\varepsilon}$.

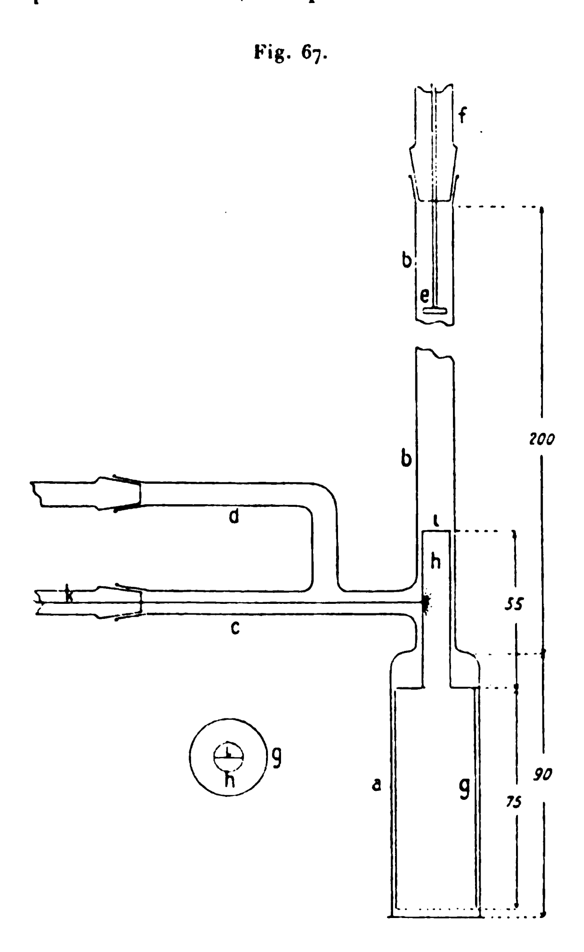
C'est par la mesure de la déviation d'un faisceau cathodique, d'abord par l'action d'un champ électrique, ensuite par l'action d'un champ magnétique, la première expérience faisant connaître le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu v^2}$, la seconde le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu v}$, ou par l'action simultanée des deux champs, que M. J.-J. Thomson a obtenu, d'une part, la vitesse v des particules du faisceau cathodique, d'autre part, le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$ de la charge ε qu'elles portent par leur masse μ.

Les résultats remarquables obtenus ainsi par le savant anglais ont été confirmés ensuite par M. Kaufmann par la méthode suivante, qui conduit aux mêmes évaluations, mais d'une façon plus exacte, l'action électrostatique étant mieux définie.

Dans l'ampoule de Crookes, en face de la cathode e (*fig.* 67), se

trouve un écran métallique i percé d'un trou pour délimiter un pinceau de rayons cathodiques; celui-ci est reçu dans un cylindre de Faraday, dont la partie antérieure est l'écran i et dont le fond présente une ouverture pour laisser voir sur le verre de l'ampoule, ou sur une plaque luminescente, l'impact du faisceau. C'est la partie

Fig. 67.



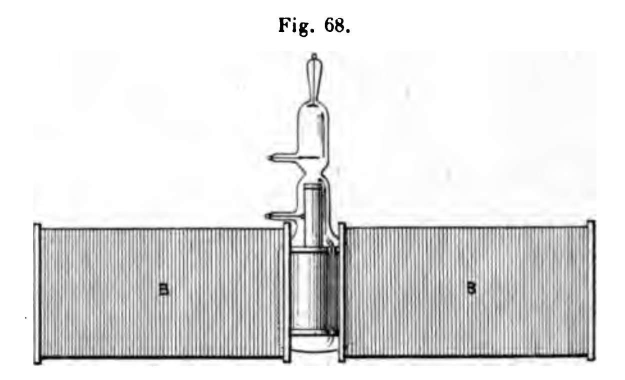
antérieure de ce cylindre qui joue le rôle d'anode. Sous l'action du champ électrique, la vitesse d'une particule augmente jusqu'à ce qu'elle pénètre dans le cylindre de Faraday; à partir de ce moment, la particule est soustraite à l'action du champ électrique, et sa vitesse v demeure constante. En appelant V la différence de potentiel connue

entre la cathode et le cylindre de Faraday, le travail de la force électrique agissant sur une particule pendant son trajet de la cathode au cylindre de Faraday est $V\varepsilon$; celui-ci est égal à la demi-force acquise par la particule à son entrée dans le cylindre ; on a donc

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = V\varepsilon. \tag{5}$$

D'autre part, la portion du faisceau cathodique située dans le cylindre de Faraday est soumise à l'action d'un champ magnétique uniforme d'intensité connue H, et perpendiculaire à la direction du faisceau. On peut employer, à cet effet, les deux portions B et B (*fig.* 68)

Fig. 68.



d'une même bobine parcourues par un courant d'intensité mesurée, et juste assez distantes pour laisser passer la partie la plus étroite du tube de Crookes. Le faisceau cathodique se courbe sous l'influence du champ magnétique en un arc de cercle situé dans le plan perpendiculaire aux lignes de force du champ, et dont le rayon R se déduit du déplacement de la tache luminescente quand on produit le champ, joint à la connaissance de la distance, à la plaque luminescente, du point où le faisceau cathodique entre dans le champ magnétique uniforme [1].

---

[1] En réalité, l'entrée du faisceau dans le champ magnétique uniforme n'est pas brusque, comme nous l'avons supposé ci-dessus pour plus de simplicité dans l'exposé. Sur le trajet du faisceau cathodique, dans le voisinage de son entrée à l'intérieur des bobines, le champ a une intensité variable avec la distance, et dont il faut faire l'étude. Celle-ci permet alors de déduire de la déviation observée pour la tache luminescente, produite par l'impact du faisceau cathodique, la valeur R du rayon de courbure dans la partie du champ d'intensité uniforme H.

De la relation (4) applicable encore ici et de la relation (5) on déduit

$$(6) \qquad v = \frac{2V}{HR} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2V}{H^2R^2}.$$

Cette méthode a été aussi employée par M. S. Simon avec beaucoup de soin; les nombres que nous allons rapporter sont dus à cet auteur.

La vitesse ainsi mesurée pour les rayons cathodiques est extrêmement grande; elle augmente avec le degré de raréfaction du gaz contenu dans l'ampoule de Crookes; sa valeur est comprise entre 10^9 C. G. S. pour des tubes très mous et 10^{10} pour des tubes très durs. Cette variation tient tout simplement à ce que la chute de potentiel dans un tube, et par suite la valeur du champ électrique, augmente avec le degré de raréfaction. Ainsi la vitesse des particules qui constituent les rayons cathodiques peut atteindre le tiers de la vitesse de la lumière.

Quant au quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$ de la charge électrique d'une particule par sa masse, il est indépendant du degré de vide fait dans l'ampoule, ainsi que de la nature du gaz très raréfié qui y subsiste et de la nature du métal qui constitue les électrodes. Cette valeur constante est

$$(7) \qquad \frac{\varepsilon}{\mu} = 5{,}60.10^{17} \text{ unités électrostatiques C.G.S.,}$$

ou $1{,}865.10^7$ unités électromagnétiques C.G.S. Nous allons voir tout l'intérêt de cette détermination.

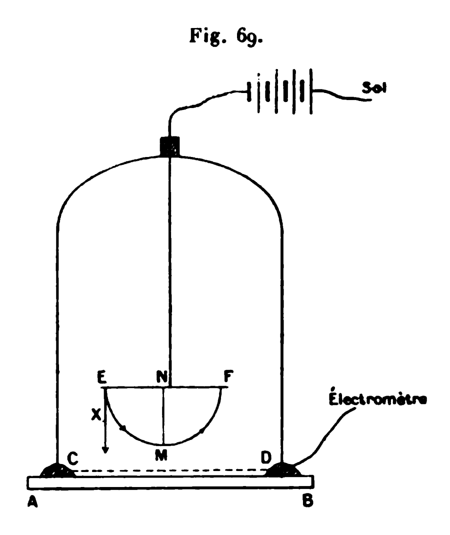
13. Phénomène de Hertz dans le vide. — Si la plaque métallique qui reçoit les radiations ultra-violettes, au lieu de se trouver dans un gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique, comme nous l'avons supposé plus haut (nº 2), est entourée par un gaz aussi raréfié que dans les ampoules de Crookes, les particules négativement chargées qui s'échappent de cette plaque présentent, pour le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$, la valeur caractéristique des particules qui constituent les rayons cathodiques, et doivent être considérées comme identiques à ces dernières.

Voici la très ingénieuse méthode qui a permis à J.-J. Thomson de

trouver le rapport $\frac{\varepsilon}{\mu}$ pour le cas des particules produites par l'effet Hertz dans un gaz très raréfié.

Un plateau métallique EF (*fig.* 69) est placé dans une cloche fermée par une lame de quartz soigneusement mastiquée aux bords de la cloche, pour permettre de faire le vide de Crookes à l'intérieur de celle-ci. Une toile métallique CD est tendue parallèlement au plateau EF; elle est bien isolée et communique avec l'une des paires de

Fig. 69.



quadrants d'un électromètre, de façon à recueillir les charges émises par la plaque EF. Une batterie d'accumulateurs a son pôle négatif relié au plateau EF et son pôle positif relié au sol ainsi que la seconde paire de quadrants de l'électromètre. Au début de l'expérience, les deux paires de quadrants communiquent entre elles, ce qui établit un champ électrique entre les armatures EF et CD, l'armature EF étant négativement électrisée. Si l'on fait tomber sur EF à travers la lame de quartz AB les radiations ultra-violettes (mélangées aux autres) données par un arc électrique, et si l'on isole l'armature CD, la déviation de l'aiguille de l'électromètre indique que celle-ci reçoit des charges négatives. Ce sont les particules négatives émises par EF. Mais, si l'on soumet l'espace compris entre EF et CD à l'action d'un champ magnétique uniforme dont les lignes de force sont perpendiculaires à celles du champ électrique, on constate que la quantité d'électricité

négative recueillie par CD va en diminuant de plus en plus à mesure que l'intensité du champ magnétique augmente, et, qu'à partir d'une certaine intensité H de ce champ, l'armature CD cesse de recevoir les particules négatives émises par EF. On conçoit bien qu'il puisse en être ainsi, car, sous l'influence du champ magnétique, les particules électriques sont déviées de la direction rectiligne que leur imprime le champ électrique, quand il existe seul, et, dès que les trajectoires courbes décrites par les particules électrisées sous l'action des deux champs cessent de toucher l'armature CD, celle-ci ne reçoit plus de charges négatives.

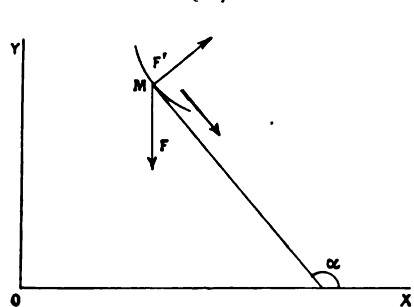
Or, on démontre (¹) que la trajectoire décrite ainsi par la particule

---

(¹) Voici cette démonstration.

Prenons dans un plan perpendiculaire au champ magnétique deux axes de coordonnées rectangulaires, OY dans la direction et le sens du champ électrique uniforme, et OX (*fig.* 70). C'est dans le plan de la figure que se trouve la trajectoire de

Fig. 70.



la particule mobile, si, comme nous le supposons, le plan de la figure passe par le point de départ de la particule, et si sa vitesse initiale est nulle ou normale au plateau, ce qui doit être par raison de symétrie.

Considérons une position quelconque M de la particule sur sa trajectoire. Elle est soumise à deux forces : une force électrique F égale à $\varphi\varepsilon$, dirigée dans la direction et le sens YO, puisque la particule est électrisée négativement, et à une force électromagnétique F' d'intensité $v\varepsilon H$, en désignant par v la valeur de la vitesse de la particule, dirigée normalement à la trajectoire, à la droite d'un observateur couché dans le sens de la vitesse et regardant dans le sens du champ magnétique (pour qu'elle soit dirigée comme l'indique la figure, il faut que cet observateur regarde en avant de la figure, tel doit donc être le sens du champ magnétique). En désignant par α le supplément de l'angle que fait la vitesse avec OX, les composantes de la force électromagnétique F' sont $-v\varepsilon H\cos\alpha$ suivant OY, et $v\varepsilon H\sin\alpha$ suivant OX; mais $v\cos\alpha = -\frac{dx}{dt}$,

électrisée est une cycloïde dont la hauteur NM est donnée, en appelant φ l'intensité du champ électrique, par

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{NM} = \frac{2\varphi}{\mathrm{H}^2}\,\frac{\mu}{\varepsilon}.$$

Dès que cette hauteur devient égale à la distance connue D des armatures EF et CD, celle-ci cesse de recevoir des charges; on a donc

---

et $v \sin\alpha = -\dfrac{dy}{dt}$; d'où, pour les équations du mouvement,

$$\text{(1)} \qquad \mu\frac{d^2x}{dt^2} = -\varepsilon\mathrm{H}\frac{dy}{dt}, \qquad \mu\frac{d^2y}{dt^2} = -\varepsilon\varphi + \varepsilon\mathrm{H}\frac{dx}{dt}.$$

Pour trouver la forme de la trajectoire d'après ce système d'équations, dérivons la première par rapport au temps t; nous en tirons

$$\text{(2)} \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{\mu}{\varepsilon\mathrm{H}}\,\frac{d^3x}{dt^3},$$

et, en portant cette valeur dans la deuxième relation, il vient

$$\text{(3)} \qquad \frac{\mu^2}{\varepsilon\mathrm{H}}\,\frac{d^3x}{dt^3} + \varepsilon\mathrm{H}\frac{dx}{dt} = \varepsilon\varphi.$$

Intégrons une fois cette équation: en représentant par C une constante, on a

$$\text{(4)} \qquad \frac{\mu^2}{\varepsilon\mathrm{H}}\,\frac{d^2x}{dt^2} + \varepsilon\mathrm{H}x = \varepsilon\varphi t + \mathrm{C}.$$

C'est une équation linéaire avec second membre. On en a une solution particulière en posant $x = \dfrac{\varepsilon\varphi t + \mathrm{C}}{\varepsilon\mathrm{H}}$, et l'intégrale générale de l'équation privée de second membre est $\mathrm{A}\cos\left(\dfrac{\varepsilon\mathrm{H}}{\mu}t + \alpha\right)$, en désignant par A et α les deux constantes d'intégration; l'intégrale générale de l'équation (4) est donc

$$\text{(5)} \qquad x = \mathrm{A}\cos\left(\frac{\varepsilon\mathrm{H}}{\mu}t + \alpha\right) + \frac{\varepsilon\varphi t + \mathrm{C}}{\varepsilon\mathrm{H}}.$$

D'autre part, en intégrant une fois la première des relations (1) et en désignant par B une constante, il vient

$$\text{(6)} \qquad y = -\frac{\mu}{\varepsilon\mathrm{H}}\,\frac{dx}{dt} + \mathrm{B},$$

et, en y remplaçant $\dfrac{dx}{dt}$ par sa valeur tirée de (5), il vient

$$\text{(7)} \qquad y = \mathrm{A}\sin\left(\frac{\varepsilon\mathrm{H}}{\mu}t + \alpha\right) - \frac{\varphi\mu}{\varepsilon\mathrm{H}^2} + \mathrm{B}.$$

Les relations (5) et (7) sont les équations de la trajectoire de la particule. Pour

alors, en appelant H la valeur du champ magnétique qui donne ce résultat,

(2) $$D = \frac{2\varphi}{H^2}\frac{\mu}{\varepsilon}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\varphi}{DH^2},$$

ce qui donne la valeur de $\frac{\varepsilon}{\mu}$.

---

faciliter la discussion, posons

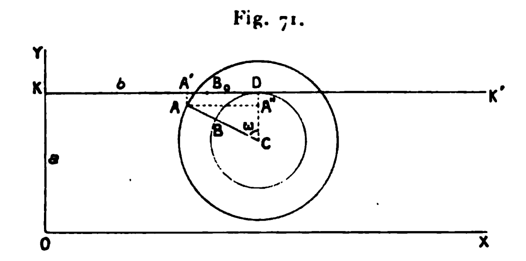
(8) $$\frac{\varepsilon H}{\mu}t + \alpha = \frac{\pi}{2} + \omega, \qquad \text{d'ou} \qquad t = \frac{\mu}{\varepsilon H}\left(\frac{\pi}{2} + \omega - \alpha\right),$$

il vient

(9) $$x = \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) + \frac{C}{\varepsilon H} + \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2}\omega - A\sin\omega, \qquad y = B - \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2} + A\cos\omega.$$

Ce sont là les équations d'une cycloïde déformée. Considérons, en effet, la courbe engendrée par un point A (*fig.* 71), d'une circonférence de centre C et de rayon CA = R,

Fig. 71.



solidaire d'une autre circonférence de même centre C, de rayon CB = S, roulant sur une parallèle KK' à l'axe des X. En appelant B_0 la position du point B quand ce point touche la ligne KK', posant $KB_0 = b$ et $OK = a$, enfin, en appelant ω l'angle variable BCD, on a pour les coordonnées du point A

(10) $$x = b + S\omega - R\sin\omega, \qquad y = a - S + R\cos\omega.$$

Ces équations s'identifient avec les équations (10), en posant

(11) $$R = A, \qquad S = \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2}, \qquad a = B, \qquad b = \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) + \frac{C}{\varepsilon H}.$$

Pour avoir l'expression de la constante A, considérons une particule électrisée au moment où elle s'échappe du plateau EF. Désignons par v_0, la valeur de la vitesse qu'elle possède alors et que nous avons déjà admise, normale à la surface du plateau, c'est-à-dire parallèle à l'axe des Y. Comptons le temps à partir du moment où cette particule s'échappe du plateau EF; nous avons alors $\left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = -v_0$ et $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = 0$; d'où,

Pour déterminer le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$ dans le phénomène de Hertz, M. Lenard a employé la méthode de M. Kaufmann que nous avons indiquée à propos des rayons cathodiques. Ses expériences sont venues confirmer celles de M. J.-J. Thomson : le nombre trouvé pour $\frac{\varepsilon}{\mu}$ est le même que celui qui correspond aux particules des rayons cathodiques.

14. Transformations des particules du phénomène de Hertz en ions négatifs. — Corpuscules. — Comme nous l'avons vu (n° 2), si la plaque métallique dans le phénomène de Hertz se trouve dans un gaz voisin de la pression atmosphérique, on obtient autour de celle-ci des ions négatifs, en tout semblables à ceux fournis par l'action sur le gaz des rayons Röntgen : ils condensent la vapeur d'eau pour le même degré de détente 1,25 (Wilson); ils ont même coefficient de diffusion (Townsend); leur mobilité dans un champ électrique est la même (Rutherford); enfin la valeur de la charge électrique qu'ils portent est la même (J.-J. Thomson).

Il paraît donc bien évident que la particule négative produite sur le métal par l'action des rayons ultra-violets, et qui resterait isolée dans

---

d'après (7) et (5) :

$$(12) \qquad A\cos\alpha = -\frac{\mu}{\varepsilon H}v_0, \qquad A\sin\alpha = \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2},$$

d'où, en élevant au carré et ajoutant membre à membre :

$$(13) \qquad A^2 = \frac{\mu^2}{\varepsilon^2 H^2}\left(\frac{\varphi^2}{H^2} + v_0^2\right), \qquad \text{ou} \qquad R = A = \frac{\mu}{\varepsilon H}\sqrt{\frac{\varphi^2}{H^2} + v_0^2}.$$

D'après ce que nous verrons plus loin (n° 16, note), la valeur de v_0 est de l'ordre de 10^8 C.G.S. Or, le champ φ employé par M. J.-J. Thomson était assez fort et le champ H assez faible pour que le quotient $\frac{\varphi}{H}$ fût au moins de l'ordre de 10^9; dans ces conditions v_0^2 était négligeable devant $\frac{\varphi^2}{H^2}$; on a alors

$$R = \frac{\varphi\mu}{\varepsilon H^2} = S;$$

la cycloïde déformée se réduit à une cycloïde ordinaire, dont la hauteur, égale au diamètre 2S de la circonférence roulante, a pour valeur $\frac{2\varphi\mu}{\varepsilon H^2}$, comme nous l'indiquons dans le texte.

un gaz très raréfié, s'entoure ici d'un cortège de molécules neutres, par suite de l'attraction électrique de ce centre chargé, pour constituer l'ion négatif. Il résulte de là cette conséquence très importante que chacune des particules qui s'échappent dans le vide de la plaque, ou qui constituent les rayons cathodiques, puisqu'elles sont identiques, formant le noyau électrisé de l'ion, a même charge électrique que celui-ci, par conséquent, même charge en valeur absolue que la charge e portée par un atome d'hydrogène pendant l'électrolyse.

Cela va nous permettre de comparer la masse μ d'une des particules qui constituent les rayons cathodiques à la masse a d'un atome d'hydrogène. En remplaçant ε par e, nous avons en unités électromagnétiques C.G.S. (n° 12)

$$\frac{e}{\mu} = 1,865.10^7. \tag{1}$$

D'autre part, en désignant par K le nombre d'atomes qui se trouvent dans 1^g d'hydrogène ($Ka = 1$), et en nous rappelant que

$$Ke = 9618 \text{ unités électromagnétiques C.G.S.}$$

(Chap. II, n° 4), on a

$$\frac{e}{a} = \frac{Ke}{Ka} = Ke = 9618. \tag{2}$$

En divisant membre à membre (1) par (2), il vient

$$\frac{a}{\mu} = \frac{1,865.10^7}{9618} = 1940. \tag{3}$$

Ainsi la masse d'un atome d'hydrogène est environ 2000 fois plus grande que celle d'une des particules qui constituent les rayons cathodiques. Ces remarquables expériences de M. J.-J. Thomson ont ainsi mis en évidence l'existence d'un état de la matière considérablement plus petit que l'atome d'hydrogène qu'on croyait être la plus petite masse matérielle pouvant être isolée. C'est pour rappeler cette extrême petitesse que M. J.-J. Thomson a appelé *corpuscules* ces particules qui constituent les rayons cathodiques. C'est le nom que nous leur donnerons dorénavant.

15. Autres circonstances dans lesquelles se produisent les corpuscules. — Outre la production des corpuscules dans les ampoules de

Crookes et dans le phénomène de Hertz, il y a d'autres causes de production ; nous en signalerons encore deux.

1° Un filament de carbone, rendu incandescent par le passage d'un courant, laisse échapper en abondance dans le vide des particules négativement électrisées, comme l'ont reconnu MM. Elster et Geitel. M. J.-J. Thomson a appliqué à ces particules la même méthode que celle qu'il avait appliquée aux particules émises par le phénomène de Hertz dans le vide (n° 13), et a trouvé pour le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$ le même nombre que dans les cas précédents : ce sont donc des corpuscules qui sont émis par le filament de carbone incandescent ([1]).

2° Parmi les radiations émises par les corps radioactifs, tels que l'uranium, le radium, etc., il en est de négativement électrisées déviables par le champ magnétique. Les expériences de M. Becquerel, ainsi que les expériences postérieures de M. Kaufmann, ont donné pour le quotient $\frac{\varepsilon}{\mu}$, relatif aux particules qui les composent, des valeurs de même ordre que pour les corpuscules des rayons cathodiques. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce phénomène (n° 20).

En résumé, quelle que soit leur origine, les corpuscules paraissent tous identiques entre eux.

([1]) On doit à M. Edison une jolie expérience à ce sujet, qui s'interprète aisément par la découverte de MM. Elster et Geitel.

Dans l'ampoule à filament de charbon on place, à 1^{cm} ou 2^{cm} de celui-ci, une petite plaque métallique P communiquant par un fil soudé dans le verre avec l'extérieur. Le courant passant dans le filament, si l'on réunit métalliquement la plaque avec l'extrémité A du filament de charbon qui est au plus haut potentiel, et qu'on place un galvanomètre dans ce circuit PA, celui-ci indique un courant de plusieurs milliampères allant de A vers P ; si au contraire P est relié à l'extrémité B du filament de charbon qui est au plus bas potentiel, il ne se produit aucun courant dans le circuit PB.

Remarquons, en effet, que, dans le premier cas, la plaque P est, par sa communication avec A, portée à un potentiel plus élevé que la partie médiane du filament de charbon dont elle est voisine. Un champ électrique, dont le sens va de P au filament, se produit donc dans l'ampoule. Les corpuscules émis, chargés négativement, remontant le sens de ce champ, par suite de la force électrique qu'il produit sur eux, se précipitent sur la plaque et lui apportent leur électricité négative, d'où le courant électrique dans PA suivant le sens AP. Si, au contraire, la plaque P communique avec B, elle se trouve portée par là à un potentiel inférieur à celui de la partie médiane du filament de charbon ; le champ qui en résulte est dirigé vers la plaque P ; la force électrique agissant sur les corpuscules les éloigne alors de la plaque. Celle-ci ne recevant aucune charge électrique, il n'y a aucun courant dans PB.

16. Ionisation en général. — L'ionisation des gaz semble dans tous les cas avoir une même origine : la cause d'ionisation détache de la molécule un corpuscule, centre négatif, et le reste de la molécule constitue un centre positif, possédant en valeur absolue une charge électrique égale à celle du corpuscule, puisque avant cette séparation la molécule était neutre.

Si ces centres chargés se produisent en présence d'un gaz sous une pression assez grande, et ne sont pas animés de vitesses considérables, ils s'entourent d'un cortège de molécules neutres par l'attraction électrique qu'ils exercent sur elles : les ions se constituent.

Mais, si ces centres chargés primitifs sont produits au milieu d'un gaz très raréfié, ou encore s'ils sont animés dès leur formation de vitesses considérables, ils ne s'entourent pas de molécules neutres et subsistent dans leur premier état.

Toutes les fois que des corpuscules, quelle que soit leur provenance, sont animés de vitesses considérables, par exemple par l'action d'un champ électrique intense, ils constituent un faisceau jouissant de toutes les propriétés des rayons cathodiques.

C'est le cas, en particulier, pour les corpuscules émis par les corps radioactifs : leur énorme vitesse d'émission (n° 20) les empêche de devenir des ions, même dans l'air à la pression atmosphérique, et ils constituent un véritable faisceau de rayons cathodiques.

Les corpuscules produits par l'action de la lumière ultra-violette sur une plaque de métal, au contraire, s'échappent de cette plaque avec une vitesse relativement faible [1]; aussi se transforment-ils en ions négatifs dans un gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

---

[1] On a constaté qu'en élevant le potentiel de la plaque frappée par les rayons ultra-violets de 2 volts au-dessus du potentiel du milieu environnant, l'émission des corpuscules est arrêtée : le champ électrique créé ainsi autour de la plaque tend à ramener le corpuscule vers la plaque, et lui fait perdre la force-vive dont il est animé au sortir de celle-ci. Soit μv_0^2 cette force-vive initiale et V cet excès de potentiel de la plaque sur le milieu ambiant, on a

$$-\mu v_0^2 = -2V\varepsilon,$$

d'où

$$v_0 = \sqrt{2V\frac{\varepsilon}{\mu}} = \sqrt{4.10^8.1,87.10^7} = 0,86.10^8.$$

C'est là une vitesse faible vis-à-vis de celle des corpuscules émis par les corps radioactifs qui atteignent des vitesses plus de 300 fois plus grandes (n° 20).

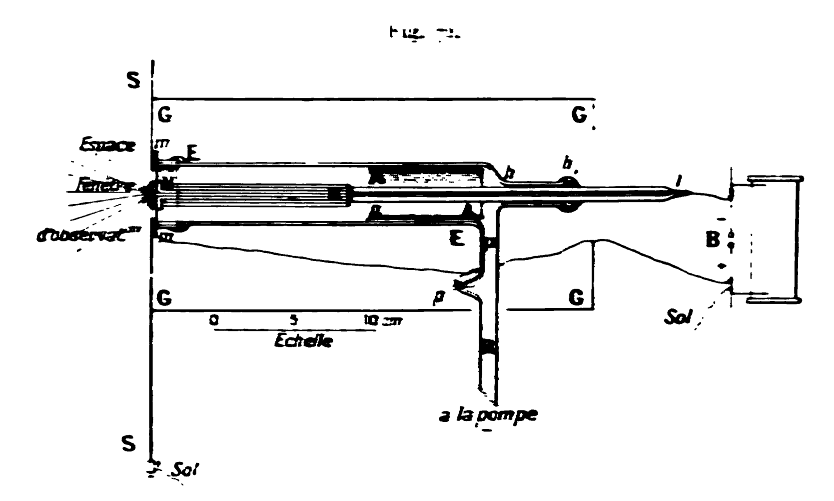
Pour abréger le langage, nous dirons qu'un corps est *ionisé* quand quelques-unes de ses molécules se sont scindées ainsi en un corpuscule et un centre positif, quel que soit le sort ultérieur de ces centres chargés primitifs.

Il n'y a pas que les gaz qui peuvent être ionisés de la sorte. Curie a constaté que des liquides isolants peuvent être aussi ionisés à la façon des gaz. D'autre part, nous verrons que, pour expliquer les phénomènes de décharge, il faut admettre que les corps solides, conducteurs ou isolants, peuvent aussi être ionisés quand ils sont frappés par des centres chargés de grande vitesse.

17. Expériences de M. Lenard sur les rayons cathodiques. — On doit au physicien allemand Lenard d'avoir étudié les rayons cathodiques, et par conséquent les propriétés des corpuscules, en dehors de l'ampoule de Crookes où ils se produisent. M. Lenard a trouvé qu'une mince feuille d'aluminium se laissait traverser par les rayons cathodiques, d'où le dispositif suivant imaginé par lui pour faire sortir les rayons cathodiques de l'ampoule de Crookes.

Celle-ci est constituée par un tube cylindrique en verre EE (*fig.* 72)

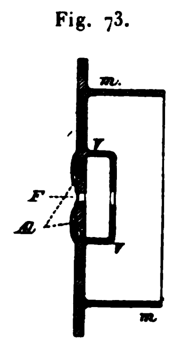
Fig. 72.



contenant une cathode K, formée par un petit plateau en aluminium porté à l'extrémité d'un tube de verre I entourant jusqu'au plateau K le fil métallique qui le fait communiquer au pôle négatif de la bobine. L'anode est un tube de laiton AA s'appliquant contre la paroi

interne de l'ampoule, et dépassé par le tube qui porte la cathode. En face de celle-ci, l'extrémité de l'ampoule cylindrique est hermétiquement close par un chapeau métallique *mm* (représenté plus en grand *fig.* 73), qui est mastiqué sur l'ampoule. Il est percé en son milieu d'un trou *r* de $0^{cm},17$ de diamètre sur lequel la feuille

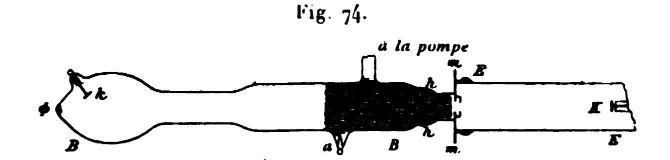
Fig. 73.



mince d'aluminium A*l* est assujettie par du mastic (¹). C'est par cette fenêtre, parfaitement opaque à la lumière, que sortaient les rayons cathodiques.

Dans ses nombreuses expériences, M. Lenard a fait beaucoup varier le milieu dans lequel il recevait les rayons cathodiques sortis ainsi de l'ampoule. Nous indiquerons d'abord les expériences où il recevait ces rayons dans un tube BB (*fig.* 74), mastiqué sur le cha-

Fig. 74.



peau de l'ampoule de Crookes, et où un vide presque parfait avait été fait; ce vide était assez avancé pour que la décharge d'une bobine d'induction refusât de passer entre les électrodes *a* et *k* dont il

(¹) Cette feuille d'aluminium avait une épaisseur de $2^{\mu},65$ (μ représentant un micron); elle avait ainsi une épaisseur 7,7 fois supérieure à celle des feuilles d'aluminium battues ordinaires: c'est de l'aluminium battu une fois des fabricants. Elle était mastiquée sur la plaque de laiton par de la glu marine.

était muni. Le vide était donc bien plus poussé que dans l'ampoule de Crookes qui donnait naissance aux rayons cathodiques. Dans ces conditions, sur l'extrémité Φ du tube vide se formait une tache luminescente très bien délimitée, juste en face de la fenêtre, en l'absence de tout champ magnétique. Ceci indique que les corpuscules se propagent en ligne droite dans le vide; ils doivent conserver la vitesse qu'ils avaient en sortant de l'ampoule. Du reste, le faisceau de rayons cathodiques dans le vide parfait éprouve les mêmes actions de la part d'un champ électrique ou d'un champ magnétique que dans l'ampoule où ils sont produits.

Si le tube dans lequel on reçoit les rayons cathodiques au sortir de la fenêtre, au lieu du vide, renferme un gaz, plus la pression de celui-ci est forte, plus est faible la distance à laquelle les rayons cathodiques sortis de la fenêtre ont encore assez d'énergie cinétique pour produire la luminescence des substances exposées à ces rayons, plus est floue sur les bords la tache luminescente, plus par conséquent les rayons cathodiques sont diffusés par le gaz dans toutes les directions. Les corpuscules qui constituent les rayons cathodiques perdent donc leur vitesse par leur choc sur les molécules du gaz; en même temps ils produisent la luminescence de celui-ci. (La figure 70 indique par des traits partant de la fenêtre la lueur diffuse qui se produit autour de celle-ci dans l'air sous la pression atmosphérique, par suite de la luminescence du gaz due à l'action des rayons cathodiques).

Mais la propriété des rayons cathodiques découverte par M. Lenard, sur laquelle nous insisterons, c'est que ces rayons ionisent puissamment les gaz qu'ils rencontrent. En faisant circuler les gaz qui ont été soumis à cette action autour de corps électrisés, la charge de ceux-ci disparaît, quel qu'en soit le signe, indiquant ainsi qu'il se produit des ions des deux signes. Ceux-ci jouissent, du reste, de toutes les autres propriétés des petits ions; en particulier, ils produisent la condensation de la vapeur d'eau sursaturante.

18. Phénomènes lumineux produits par les décharges à travers les gaz raréfiés. — Étincelle électrique (¹). — Les propriétés des corpuscules que nous venons de voir permettent de donner une expli-

(¹) L'explication des phénomènes que produisent les décharges à travers les gaz, que nous donnons ici, est celle de M. J.-J. Thomson, modifiée en quelques points par

cation très satisfaisante des apparences que présentent les gaz traversés par des décharges électriques, si variées suivant la nature de ceux-ci et suivant leur pression.

Quand on relie les deux électrodes du tube aux pôles de la source électrique, il se produit dans celui-ci un champ électrique, dont le sens général est de l'anode à la cathode. Les quelques ions positifs, qui préexistent toujours dans un gaz, sous l'influence de la force électrique produite par ce champ, se précipitent sur la cathode : il y a bombardement de la cathode par les ions positifs. On admet que les chocs qui en résultent ionisent le métal de celle-ci. Les corpuscules provenant de cette ionisation étant soumis à une force en sens inverse du champ s'éloignent de la cathode, et acquièrent rapidement une grande vitesse sous l'influence du champ électrique.

Des expériences directes de M. J.-J. Thomson ont montré que, dès que la décharge est établie, il règne tout près de la cathode un champ électrique extrêmement intense, la chute de potentiel en passant de l'anode à la cathode ayant lieu en grande partie tout près de celle-ci. C'est dans ce champ très intense entourant la cathode, dont les lignes de force sont normales à celle-ci, par conséquent, que les centres positifs acquièrent principalement la force vive avec laquelle ils bombardent la cathode, et que les corpuscules fournis par l'ionisation du métal prennent une vitesse considérable dans la direction du champ; ainsi s'explique la formation de rayons cathodiques partant normalement de la cathode, comme l'indique l'expérience.

Ces corpuscules, lancés à partir de la cathode, en rencontrant les molécules du gaz, ionisent celles-ci, en produisant une lumière caractéristique de la nature de la molécule, ou des atomes qui la constituent, ainsi que le montrent directement les expériences de Lenard. Les centres positifs provenant de cette ionisation se précipitent sur la cathode, par suite de l'action du champ électrique : de cette façon s'entretient le bombardement de la cathode par des centres positifs, nécessaire à la continuation de l'émission des corpuscules.

Un phénomène analogue doit se produire du côté de l'anode : les ions négatifs préexistants dans le gaz doivent se précipiter sur celle-ci

---

M. Pellat, principalement pour l'explication de la différence de coloration entre la gaine cathodique et la colonne anodique, laissée de côté par M. J.-J. Thomson, et pour l'explication de l'espace noir de Crookes.

sous l'action du champ électrique, et ioniser le gaz sur leur parcours [1] les centres positifs qui proviennent de cette ionisation doivent fuir l'anode et, dès que sous l'action du champ ils ont atteint une vitesse suffisante, ils doivent ioniser le gaz, en donnant naissance à des corpuscules qui se dirigent à leur tour vers l'anode [2]. Cette remarque faite, nous allons nous occuper plus spécialement de l'émission cathodique.

Si le gaz est extrêmement raréfié, si sa densité est au-dessous de la millionième partie de la densité D qui correspond à la pression atmosphérique, la plupart des corpuscules lancés par la cathode ne rencontrent pas de molécules gazeuses, et vont choquer les parois de l'ampoule qui font face à celle-ci. Le verre, les pierres précieuses, la plupart des minéraux soumis à ces chocs émettent une lumière qui dépend de la nature du corps frappé. Il faut admettre que ces chocs sur corps solides, comme ceux sur les molécules gazeuses, sont accompagnés d'ionisation des molécules, pour expliquer l'entretien du bombardement sur la cathode des centres positifs et la continuation des phénomènes [3]. On est dans le cas des ampoules de Crookes.

---

(1) On ne sait si les ions négatifs ou les corpuscules en choquant l'anode peuvent ioniser le métal qui la constitue. Cela ne paraît pas probable, au moins avec le degré d'intensité de l'action des centres positifs sur la cathode; il en résulterait, en effet, une symétrie assez grande entre les phénomènes cathodiques et anodiques. Or, l'expérience montre une très grande dissymétrie entre ce qui se passe du côté de l'anode et du côté de la cathode : par exemple, l'intensité du champ est beaucoup plus grande autour de la cathode qu'autour de l'anode.

(2) Au moment où l'on vient d'établir la communication des pôles de la source électrique avec les électrodes, avant que le régime permanent ne soit établi, il est fort possible que dans certains cas le champ électrique soit d'abord plus intense du côté de l'anode que du côté de la cathode. Le phénomène de décharge commencerait alors du côté anodique. Mais la création des centres chargés par ionisation, rendant plus conducteur le gaz du côté anodique, l'intensité maximum du champ électrique se déplacerait dans le tube en se dirigeant vers la cathode. Ainsi pourrait s'expliquer simplement le fait constaté par M. Villard, qu'au début, le premier phénomène lumineux a lieu du côté de l'anode et qu'il y a, en quelque sorte, propagation d[illegible] l'allumage de la décharge de l'anode à la cathode.

On voit que ce phénomène n'a rien de contraire à la théorie de J.-J. Thomson su le mécanisme de la décharge à travers les gaz.

(3) Si la cathode est percée de trous, ou est formée par un grillage, il se produ[illegible] derrière elle un flux de rayons d'une espèce particulière, signalés, pour la premiè[illegible] fois, par Goldstein, et qui portent pour cela le nom de *rayons de Goldstein;* on l[illegible] désigne aussi sous le nom de *rayons-canaux*. Ils excitent la luminescence des par[illegible] du verre qu'ils frappent; ils sont déviés par les champs électriques et par les cham[illegible]

Si la densité du gaz est un peu plus grande, de l'ordre du millionième de D, les chocs sur les molécules du gaz des corpuscules formant les rayons cathodiques sont assez nombreux pour que la lumière qui en résulte devienne sensible, et l'intérieur du tube émet une faible lueur; la luminescence des parois de l'ampoule devient, en même temps, moins vive, comme cela doit être puisqu'elles sont atteintes par un moins grand nombre de corpuscules n'ayant rencontré aucune molécule gazeuse, et, par conséquent, ayant conservé leur grande force vive.

Si l'ampoule est très vaste, ou si la densité du gaz est plus grande, les corpuscules lancés par la cathode (*corpuscules primaires*) finissent par avoir tous rencontré des molécules gazeuses avant d'atteindre la paroi, ou au moins les parties de celle-ci éloignées de la cathode. La perte de force vive qu'éprouve le corpuscule primaire par le choc contre une molécule gazeuse l'empêche d'exciter la luminescence de la paroi, quand il la frappe, et celle-ci n'émet plus la lueur fluorescente caractéristique des ampoules de Crookes. Les molécules de gaz rencontrées par les corpuscules ayant ainsi perdu la plus grande partie de leur énergie cinétique ne sont pas non plus rendues lumineuses. Aussi, au delà de cet espace qui entoure la cathode, d'autant plus brillant que ce gaz est plus dense [*gaine cathodique, b* (*fig.* 75)],

Fig. 75.



où se produit un choc intense des corpuscules primaires sur le gaz, succède-t-il un espace sombre (*espace noir de Faraday, c*).

---

magnétiques, comme des *particules positives venant de la cathode*. Ces rayons sont constitués par les centres positifs qui, en se précipitant vers la cathode, ont passé derrière. La grandeur de la déviation qu'ils éprouvent par l'action d'un champ magnétique indique que leur masse est beaucoup plus grande que celle des corpuscules, ce qui est bien conforme à l'explication précédente.

Ajoutons que tout près de la cathode C se trouve aussi entre elle et la gaine cathodique brillante *b* un espace noir (*espace noir de Crookes*, *a*). Il est dû à ce que les rayons cathodiques ont une action mécanique sur le gaz semblable à leur action sur le moulinet de Crookes (Liv. I, Chap. VII, nº 10) : le gaz est chassé à une certaine distance de la cathode; un vide presque parfait existant immédiatement autour de celle-ci, aucune ionisation, aucune luminescence des molécules gazeuses ne peut avoir lieu ([1]).

Si la densité du gaz augmente, et jusqu'aux plus fortes densités, telles que celles qui correspondent à la pression atmosphérique, les phénomènes que nous venons d'indiquer restent les mêmes, sauf que l'espace noir de Crookes, la gaine cathodique et l'espace noir de Faraday qui lui fait suite se resserrent de plus en plus autour de la cathode à mesure que la densité du gaz augmente; c'est ce qu'on peut prévoir aisément d'après l'explication précédente : le nombre des molécules d'un même gaz par unité de volume variant comme la densité, la longueur extrême parcourue par un corpuscule primaire avant d'être arrêté par sa rencontre avec une molécule est d'autant moindre que la densité est plus grande.

Mais, dès que la gaine cathodique est suffisamment resserrée autour de la cathode, on voit apparaître un autre phénomène : en s'écartant de celle-ci, au delà de l'espace noir de Faraday, le reste de l'intérieur de l'ampoule émet une lumière, provenant du gaz qui y est contenu, tranchant souvent sur la lumière de la gaine cathodique par sa couleur et son intensité Comme la luminosité produite ainsi s'amincit en se rapprochant de l'anode A, qu'elle atteint, on a l'illusion qu'elle s'en échappe, d'où le nom de *colonne anodique* qu'on lui a donné. On la voit en général se produire à partir de densités égales à la cent-millième ou la dix-millième partie de la densité D correspondant à la pression atmosphérique jusqu'aux plus fortes densités, en se transformant graduellement en ce qu'on appelle l'*étincelle électrique*.

Pour les plus faibles densités où apparaît cette colonne anodique jusqu'à des densités de l'ordre d'un millième de D, ou même un peu plus, cette colonne anodique présente des alternances de parties bril-

---

([1]) Des expériences directes montrent cette action mécanique des rayons cathodiques sur les gaz.

lantes *d* et de parties obscures *e*, *f*, appelées *stries* (*fig.* 75), qui sont toujours plus nettes dans la portion de la colonne anodique qui est la plus voisine de la cathode.

L'explication de la colonne anodique est la suivante. Les corpuscules primaires qui ont perdu leur force vive par un premier choc sur une molécule gazeuse dans la gaine cathodique, ainsi que les corpuscules qui prennent naissance par l'ionisation du gaz qui en résulte (*corpuscules secondaires*), sous l'influence du champ électrique qui règne dans toute l'ampoule, et qui a pour sens général celui de l'anode à la cathode, reprennent petit à petit une vitesse en sens inverse du champ suffisante pour ioniser de nouveau et faire luire par là même les molécules gazeuses qu'ils rencontrent; désignons par v la vitesse minimum nécessaire à cette action. Comme l'expérience montre que le champ électrique, très faible dans la gaine cathodique, devient relativement intense dans l'espace noir de Faraday, c'est seulement à partir du commencement de cet espace que les corpuscules primaires et secondaires commencent à acquérir une vitesse notable; il en résulte que presque tous simultanément atteignent après le même parcours dans l'espace noir la vitesse minimum v; les molécules gazeuses rencontrées seront alors ionisées et rendues luminescentes : c'est le début de la colonne anodique. Par suite de ces nouveaux chocs les corpuscules perdent de nouveau leur force vive, et prennent une vitesse trop faible pour produire l'ionisation; quand tous ont subi un nouveau choc, les molécules rencontrées ensuite cessent d'être rendues lumineuses, d'où une nouvelle région obscure. Telle est l'explication de la première strie brillante *d* et de la première strie obscure *e* de la colonne anodique du côté de la cathode. Les suivantes s'expliquent absolument par le même mécanisme, en se fondant sur le fait d'expérience que le champ électrique, faible dans la partie brillante de la strie, redevient relativement intense dans sa partie obscure. Mais on voit qu'à mesure qu'on s'éloigne de la cathode, les chances pour qu'un grand nombre de corpuscules aient au même endroit la vitesse minimum v pour que l'ionisation se produise, et qu'à une strie obscure succède ainsi une strie brillante, deviennent de moins en moins grandes; ce qui fait que les stries brillantes doivent être de moins en moins bien séparées des stries obscures; c'est bien ce que montre l'expérience.

Cette explication des stries de la colonne anodique fait comprendre

aussi pourquoi, à mesure que la densité du gaz augmente, c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume, les stries brillantes sont de moins en moins épaisses : il se produit pour elles ce qui se produit pour la gaine cathodique, et l'explication donnée plus haut dans ce cas s'applique ici sans modification. Dès que la pression atteint dans le tube la millième partie environ de la pression atmosphérique la valeur moyenne du champ électrique augmente avec la pression (la différence de potentiel qu'il faut établir entre les électrodes pour produire la décharge augmente). Il en résulte que, dans l'espace noir de Faraday, et dans les stries obscures, qui en sont, en quelque sorte, la répétition, les corpuscules ont plus vite fait de reprendre la vitesse minimum v nécessaire à l'ionisation des molécules gazeuses rencontrées; aussi les stries obscures sont-elles moins épaisses quand la pression devient plus forte, ainsi que l'espace noir de Faraday. Par conséquent, lorsque la pression augmente, les stries deviennent plus serrées, et tendent de plus en plus à devenir indistinctes surtout dans les parties éloignées de la cathode. Les irrégularités de la source électrique déplaçant un peu les stries contribuent aussi à produire cette confusion. C'est pourquoi, dès que la pression est suffisamment forte, la colonne anodique paraît continue.

Nous venons de dire que, dans toutes les parties obscures du tube, le champ électrique était plus intense que dans les parties brillantes. La raison de ce phénomène est la suivante : l'intensité du courant qui parcourt le tube est, en appelant s sa section, n le nombre des corpuscules par unité de volume et p celui des centres positifs, u la vitesse moyenne des premiers et u' celle des seconds, enfin e la valeur absolue commune de leur charge électrique : $i = se(nu + pu')$. Mais, à cause de leur masse beaucoup plus grande pour la même charge électrique et, par conséquent, pour la même valeur de la force agissante, les centres positifs ont une vitesse moyenne insignifiante vis-à-vis de celle des corpuscules ; on a donc sensiblement

$$i = senu. \tag{1}$$

Or, dans les parties brillantes, l'ionisation est intense, et n est grand, tandis que dans les parties sombres, où il n'y a pas ionisation, par suite de la recombinaison des centres chargés de signes contraires, le nombre n des ions est beaucoup plus faible. L'intensité du courant i étant la même dans toutes les parties du tube, le produit nu

est constant ; la vitesse moyenne u, et, par suite, l'intensité du champ électrique, qui varie dans le même sens que u, sont donc grands là où n est faible, c'est-à-dire dans les endroits obscurs.

Si un tube présente des parties étroites et des parties larges, on constate que les stries sont plus serrées dans les parties étroites : la section s étant plus faible, u devient plus grand, d'après (1); après avoir perdu sa force vive par un choc contre une molécule de gaz, un corpuscule aura, à la suite d'un moindre trajet, repris la valeur minimum v de la vitesse nécessaire pour ioniser une nouvelle molécule; il en résulte que la distance des fronts de deux stries brillantes consécutives sera moins grande dans les parties étroites que dans les partiès larges.

On remarque que, pour beaucoup de gaz, la couleur de la gaine cathodique n'est pas la même que celle de la colonne anodique. Ainsi, dans le cas de l'azote ou de l'air, la gaine cathodique est d'un bleu violet, tandis que la colonne anodique est rose. Examinées au spectroscope, ces deux lumières montrent les mêmes raies, celles qui sont caractéristiques du gaz, mais avec des intensités parfois très différentes. C'est ainsi que des radiations violettes faibles ou même non visibles dans le spectre de la lumière rose de la colonne anodique deviennent très brillantes dans la lumière bleu violet de la gaine cathodique.

L'explication de ce changement de coloration est évidemment en rapport avec la vitesse avec laquelle les corpuscules choquent les molécules gazeuses. Les corpuscules primaires lancées à partir de la cathode prennent, comme nous l'avons déjà dit, une énorme vitesse V dans le champ très intense qui avoisine la cathode. Cette vitesse V est bien supérieure à la vitesse minimum v nécessaire à l'ionisation ; aussi les molécules gazeuses frappées par ces corpuscules à vitesse considérable V, c'est-à-dire celles qui brillent dans toute la gaine cathodique, subissent-elles un choc bien plus violent que les molécules qui brillent dans la colonne anodique, qui sont frappées avec une vitesse peu supérieure à la vitesse minimum v. Il n'est pas étonnant que, l'ébranlement de l'édifice atomique étant très différent, il en soit de même pour l'intensité relative des radiations émises.

Ce qui justifie pleinement cette explication, c'est que, toutes les fois que dans la colonne anodique on produit une cause qui tend à augmenter la vitesse des corpuscules au moment du choc, on voit la

lumière émise se rapprocher de la teinte de la lumière cathodique. On peut arriver à ce résultat en produisant un étranglement dans la partie du tube où se produit la colonne anodique : le champ devenant considérable par suite de cet étranglement, un certain nombre de corpuscules peuvent acquérir une grande vitesse avant de frapper une molécule ; les molécules frappées par ces corpuscules se trouvent alors dans des conditions d'ébranlement voisin de celui qui a lieu pour la gaine cathodique, et la couleur se rapproche de la couleur de celle-ci.

On peut encore mieux suivre les modifications progressives dans la couleur de la colonne anodique, depuis la teinte normale jusqu'à une teinte qui se rapproche beaucoup de celle de la gaine cathodique, en produisant un amincissement de la colonne anodique le long de la paroi du tube de verre par l'action d'un champ magnétique d'intensité convenable : à mesure que le faisceau anodique devient plus mince, le champ électrique va en augmentant, comme on peut s'en assurer directement : par suite, certains corpuscules acquièrent des vitesses de plus en plus grandes avant de choquer une molécule ; aussi, voit-on la lumière prendre une teinte de plus en plus voisine de celle de la gaine cathodique. Le spectroscope permet de suivre alors la modification graduelle du spectre.

L'étincelle électrique, qui se produit entre les électrodes pour des pressions du gaz analogues à la pression atmosphérique, est constituée presque entièrement par la colonne anodique ; la gaine cathodique n'est plus représentée que par un point brillant sur la cathode. Mais l'explication de l'étincelle électrique n'est pas différente de celle que nous venons de donner, au moins quand l'intensité du courant de décharge reste faible : à mesure que la pression augmente, on passe par degrés insensibles des phénomènes observés dans les tubes dits de Geissler (où la pression est environ la millième partie de l pression atmosphérique) au phénomène de l'étincelle électriqu telle qu'elle éclate à l'air libre, dans le cas de courants de faible intensités.

Lorsque, dans un tube, la pression devient suffisamment grand la colonne anodique ne remplit plus tout l'intérieur du tube, mais concentre vers son axe, se rapprochant par son aspect du trait de f qui constitue l'étincelle à l'air libre. Dans ces conditions, ainsi q l'a fait remarquer M. Villard, cette colonne est déformée par le cha

magnétique, comme le serait un conducteur flexible : il semble qu'il y ait une certaine adhérence des tronçons de la colonne anodique les uns aux autres. Ce n'est probablement là qu'une apparence : l'action combinée du champ électrique et du champ magnétique suffit à expliquer ce phénomène, sans qu'il y ait rien à changer d'essentiel dans l'explication que nous venons de donner de la constitution de la colonne anodique.

M. Villard a appelé l'attention sur le fait suivant : si l'intensité du courant de décharge devient grande, comme dans la décharge d'un condensateur entre électrodes communiquant avec les armatures par un circuit peu résistant, la colonne anodique paraît aller d'une électrode à l'autre, sans qu'on puisse voir la gaine cathodique. La résistance de l'étincelle est alors très faible, ce qui permet à la décharge d'être oscillante (Liv. II, Chap. V) (¹).

Dans l'arc électrique aussi, même quand il est produit par des courants continus, on ne voit pas de gaine cathodique à la cathode.

19. **Aigrettes.** — Le phénomène de l'aigrette, tel qu'on l'observe à l'extrémité d'une pointe métallique fortement électrisée, a une explication tout à fait analogue à celle de la décharge entre deux électrodes.

Si la pointe est négativement électrisée, il règne tout près d'elle un champ électrique très intense (Liv. Ier, Chap. IV, n° 19), qui est tourné vers la pointe. Celle-ci est alors une cathode, et les phénomènes indiqués plus haut se produisent exactement de même : les ions positifs, toujours présents dans l'atmosphère, se précipitent sur la pointe, il y a ionisation du métal, et production de rayons cathodiques ; il se forme une gaine cathodique, qui constitue ce petit point brillant qu'on voit sur la pointe, et auquel se réduit à peu près l'aigrette au point de vue lumineux.

Si la pointe est positivement électrisée, le champ électrique très intense qui règne autour d'elle attire vers la pointe les ions négatifs toujours existant dans l'air. Dès que, sous cette influence, la vitesse de ceux-ci a atteint une valeur convenable, les molécules gazeuses

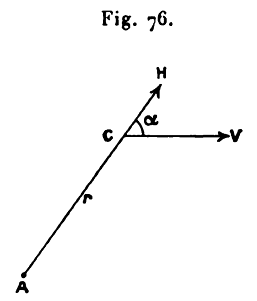
---

(¹) Ce sont, peut-être, ces oscillations rapides qui masquent la gaine cathodique, les deux électrodes étant alternativement anode et cathode. Ce phénomène es encore à l'étude.

choquées par ces ions sont ionisées avec production de lumière ; les corpuscules ainsi libérés s'ajoutent aux ions négatifs pour se diriger vers la pointe, tandis que les centres chargés positifs qui en résultent s'éloignent de celle-ci ; ils prennent bientôt aussi une vitesse suffisante pour ioniser par leur choc les molécules rencontrées. Ainsi s'entretient, dès qu'elle est commencée, l'aigrette positive. Elle est plus ramifiée que l'aigrette négative ; ces ramifications lumineuses sont des colonnes anodiques.

20. Champ magnétique créé par un corpuscule en mouvement. — Origine électromagnétique de la masse des corpuscules. — Nous avons déjà vu qu'un corpuscule lancé dans un champ magnétique avec une vitesse v est soumis à une force électromagnétique perpendiculaire à la direction de la vitesse et du champ, à la droite d'un observateur couché dans la direction de la vitesse, de façon que celle-ci aille de ses pieds à sa tête, et qui regarderait dans le sens du champ, la valeur f de cette force étant donnée par $f = v\varepsilon H \sin\alpha$, en appelant ε la charge électrique du corpuscule en unités électromagnétiques, H l'intensité du champ et α l'angle que forme la direction de celui-ci avec celle de la vitesse v (n° 12). Supposons que le champ magnétique soit produit uniquement par un point magnétique A (*fig.* 76) contenant une quantité q de magnétisme

Fig. 76.



nord et situé à une distance r du corpuscule C en mouvement; [illegible]
aura, pour l'intensité H du champ magnétique en C, la valeur [illegible]
sa direction et son sens seront ACH, et, par conséquent, l'angl[illegible]
sera l'angle HCV, en représentant par CV la vitesse. D'après le p[illegible]

cipe de l'égalité entre l'action et la réaction, nous devons admettre que le point magnétique A est soumis, de la part du corpuscule en mouvement, à une force égale en valeur absolue à la précédente, mais directement opposée, ayant, par conséquent, pour valeur $f = \frac{v \varepsilon q \sin \alpha}{r^2}$. Il en résulte que le corpuscule en mouvement crée en A un champ magnétique d'intensité h donnée par

$$(1) \qquad h = \frac{v \varepsilon \sin \alpha}{r^2},$$

où la charge électrique ε du corpuscule doit être exprimée en unités électromagnétiques, ce champ étant perpendiculaire au plan ACV et dirigé à la droite d'un observateur couché dans la direction CV, de façon que le sens de la vitesse aille des pieds à sa tête, et qui regarderait dans la direction du point A.

Du reste, M. Josef von Geitler, en 1902, a démontré par une expérience directe l'existence d'un champ magnétique produit par les corpuscules en mouvement, et, bien antérieurement, Rowland avait établi par l'expérience qu'un corps électrisé déplacé rapidement crée autour de lui un champ magnétique, dont l'intensité est bien représentée par la relation (1), dont la direction est celle indiquée ci-dessus, et le sens celui indiqué, si la charge du corps est négative, et le sens inverse si la charge est positive.

Un corpuscule en mouvement, créant tout autour de lui un champ magnétique doué d'une certaine énergie W, doit nécessiter, pour être mis en mouvement, un travail au moins égal à l'énergie W du champ magnétique ainsi créé.

Dans le cas d'une sphère uniformément électrisée à sa surface, à laquelle on peut assimiler un corpuscule, on peut faire le calcul de l'énergie totale W du champ magnétique produit par son mouvement. Si, comme c'est le cas le plus fréquent, le mouvement de la sphère est assez peu rapide pour qu'on puisse négliger sa vitesse v devant la vitesse V de propagation des ondes électromagnétiques, qui est la même que la vitesse de la lumière (3.10^{10}), on trouve pour la valeur W l'expression

$$(2) \qquad W = \frac{\varepsilon^2 v^2}{3a} = \frac{e^2 v^2}{3a V^2},$$

en appelant a le rayon de la sphère et e la charge de celle-ci en unités électrostatiques [1].

Si l'on compare cette valeur de l'énergie W du champ magnétique produit par le corpuscule en mouvement, et qu'il entraîne avec lui, à l'énergie cinétique $\frac{1}{2}\mu v^2$ de celui-ci, on voit que ces deux expressions ont même forme par rapport à la vitesse. Posons

$$(3) \qquad \mu' = \frac{2e^2}{3aV^2}.$$

μ' est une quantité constante, puisque toutes les quantités qui figurent dans le second membre sont des constantes pour le corpuscule. L'énergie du champ magnétique prend alors la forme $\frac{1}{2}\mu' v^2$. Or, il faut pour mettre le corpuscule en mouvement que le travail de la force accélératrice qui lui communique la vitesse v soit au moins égal à l'énergie du champ magnétique $\frac{1}{2}\mu' v^2$ ainsi créé : le corpuscule a donc une inertie d'origine électromagnétique qui peut, comme l'inertie matérielle, être caractérisée par un coefficient μ' jouant le même

---

(1) Voici comment on peut établir cette relation :

Nous avons vu [Liv. II, Chap. III, n° 16, form. (20)] que l'énergie totale w du champ magnétique est donnée, pour une perméabilité magnétique du milieu égale à l'unité, comme c'est le cas ici, par

$$(1) \qquad w = \frac{1}{8\pi}\int h^2\,dv,$$

en désignant, comme ci-dessus, par h l'intensité du champ magnétique dans le volume infiniment petit dv, le signe d'intégration s'étendant à tout l'espace considéré; ici, par conséquent, à tout l'espace non occupé par la sphère électrisée. Si l'on peut négliger la vitesse v devant la vitesse V de propagation des ondes électromagnétiques, à un même moment le champ a pour tous les points de l'espace l'intensité donnée par la relation (1) du texte. D'autre part, l'élément de volume peut être remplacé par son expression en coordonnées polaires $dv = 2\pi r \sin\alpha . r\, d\alpha . dr$, l'intensité du champ h ayant la même valeur pour tous les points de l'anneau infiniment étroit de rayon $2\pi r \sin\alpha$. En remplaçant dans (1), il vient, d'après la relation (1) du texte :

$$(2) \qquad w = \frac{1}{8\pi}\int \frac{v^2\varepsilon^2 \sin^2\alpha}{r^4}\, 2\pi r \sin\alpha\, r\, d\alpha\, dr = \frac{\varepsilon^2 v^2}{4}\int_a^\infty \frac{dr}{r^2}\int_0^\pi \sin^3\alpha\, d\alpha = \frac{\varepsilon^2 v^2}{3a}.$$

Comme on a $\varepsilon = \frac{e}{V}$, il vient aussi :

$$(3) \qquad w = \frac{e^2 v^2}{3aV^2}.$$

rôle que la masse dans les conditions ordinaires, et que nous appellerons la *masse électromagnétique* du corpuscule.

Outre cette masse électromagnétique, le corpuscule a-t-il une masse matérielle? En d'autres termes, μ est-il supérieur à μ', ou lui est-il égal?

Cette question a été résolue, en considérant le cas où les corpuscules sont lancés avec des vitesses comparables à celle de la propagation des ondes électromagnétiques V, comme cela a lieu pour les corpuscules émis par les corps radioactifs, dont quelques-uns, comme nous l'avons déjà dit, atteignent des vitesses égales à 0,95V, d'après les expériences de M. Kaufmann. Pour ces énormes vitesses, l'énergie du champ magnétique produit par le mouvement du corpuscule peut bien encore être mise sous la forme $\frac{1}{2}\mu' v^2$, mais le coefficient μ' est alors une fonction du rapport $\beta = \frac{v}{V}$ de la vitesse v du corpuscule à la vitesse V de la propagation des ondes électromagnétiques, ce qui fait que la masse électromagnétique, définie toujours comme le facteur μ' de $\frac{v^2}{2}$, n'est plus une constante, mais une fonction du rapport β.

M. Max Abraham est parvenu à calculer rigoureusement cette fonction de β qui représente la masse électromagnétique du corpuscule. Il y a lieu de distinguer entre une masse électromagnétique *longitudinale* correspondant au cas où la force est tangentielle, qui est donnée par

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} \mu'_1 &= \frac{2e^2}{3aV^2}\,\frac{3}{4\beta^2}\left(\frac{2}{1-\beta^2} - \frac{1}{\beta}\,\mathrm{Log}\,\frac{1+\beta}{1-\beta}\right) \\ &= \frac{2e^2}{3aV^2}\left(1 + \frac{6}{5}\beta^2 + \frac{9}{7}\beta^4 + \frac{12}{9}\beta^6 + \ldots\right), \end{aligned} \right.$$

et une masse électromagnétique *transversale* correspondant au cas où la force est centripète, qui est donnée par

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} \mu'_2 &= \frac{2e^2}{3aV^2}\,\frac{3}{4\beta^2}\left(\frac{1+\beta^2}{2\beta}\,\mathrm{Log}\,\frac{1+\beta}{1-\beta} - 1\right) \\ &= \frac{2e^2}{3aV^2}\left(1 + \frac{6}{3.5}\beta^2 + \frac{9}{5.7}\beta^4 + \frac{12}{7.9}\beta^6 + \ldots\right). \end{aligned} \right.$$

Lorsque le rapport β est assez petit pour que son carré puisse être négligé devant l'unité, les deux masses électromagnétiques se confondent entre elles et avec la valeur que nous avons calculée plus

haut pour les faibles vitesses; sans cela, on voit que la masse électromagnétique longitudinale est toujours plus grande que la masse électromagnétique transversale. L'une et l'autre tendent vers l'infini quand β tend vers l'unité, c'est-à-dire quand la vitesse du corpuscule tend vers la vitesse de la lumière; d'où cette conclusion remarquable : *la vitesse d'un corpuscule ne peut pas dépasser la vitesse de la lumière.*

M. Kaufmann a mesuré la vitesse et le quotient $\frac{e}{\mu}$ de la charge électrique e d'un corpuscule par sa masse μ pour les corpuscules émis par les sels de radium. La méthode qu'il a employée pour cela est analogue à celle de M. J.-J. Thomson (n° **12**). Sur un faisceau de rayons isolé par un diaphragme, il a fait agir simultanément un champ magnétique et un champ électrique parallèles entre eux, et perpendiculaires à la vitesse de départ des corpuscules constituant ces rayons; ils étaient ainsi déviés dans une direction résultante des deux directions rectangulaires entre elles qu'on aurait obtenues si chacun des deux champs avait agi seul. Ces rayons étaient reçus sur une plaque photographique, entourée d'une très mince feuille d'aluminium pour la soustraire à l'action de la lumière ([1]), dont le plan était perpendiculaire à la direction des corpuscules en l'absence des champs magnétiques et électriques, et située en face du trou du diaphragme. Sous l'influence combinée de ces deux champs, les corpuscules tombaient sur la plaque en des points qui dépendaient de la vitesse initiale de ceux-ci. C'est de la mesure des abscisses et des ordonnées de ces points par rapport à deux axes menés dans le plan de la plaque, l'un parallèlement à la direction commune des deux champs, l'autre perpendiculairement à celle-ci, et se coupant au point où les corpuscules seraient tombés en l'absence des champs, qu'on déduisait la vitesse v et le quotient $\frac{e}{\mu}$ pour chacun des points de la courbe photographique. Ajoutons que le vide était fait dans l'appareil pour empêcher l'ionisation des gaz par les corpuscules, ce qui aurait eu l'inconvénient de voiler uniformément la plaque. La pose durait plusieurs jours; au bout de deux jours, on renversait le champ électrique et l'on faisait poser encore pendant deux autres jours, afin d'obtenir

([1]) Nous rappelons que les rayons cathodiques traversent les feuilles d'aluminium très minces, et qu'ils impressionnent la plaque photographique.

une seconde courbe symétrique de la première. C'est, en effet, une courbe, et non un point, qui se produit sur la plaque photographique; ceci montre que les divers corpuscules émis par le corps radioactif sont lancés avec des vitesses différentes : la déviation électrique et magnétique est d'autant plus petite que la vitesse est plus grande.

L'expérience montre que le quotient $\frac{e}{\mu}$ diminue quand la vitesse augmente, et, comme on ne peut admettre que la charge du corpuscule e varie, il faut en conclure que, conformément aux prévisions, la masse μ augmente par suite de l'augmentation de sa partie électromagnétique. Les résultats de M. Kaufmann permettent le calcul du rapport de la masse μ à la masse μ_0 pour les vitesses extrêmement petites du corpuscule. Le Tableau suivant donne le résultat obtenu par M. Kaufmann pour une plaque particulièrement nette où les pointés se faisaient avec beaucoup d'exactitude (plaque n° 18 de son Mémoire). En regard des nombres ainsi obtenus par l'expérience, nous avons placé le rapport $\frac{\mu'}{\mu'_0}$ de la masse électromagnétique transversale μ' (1), correspondant à la vitesse v, à la masse électromagnétique μ'_0 qui correspond aux vitesses extrêmement faibles [celle dont la valeur est donnée par la relation (3)], calculé d'après la formule (5) de M. Max Abraham, et la connaissance du rapport β de la vitesse v du corpuscule à la vitesse V de la lumière. Ce sont ces valeurs de β qui sont inscrites dans la première colonne :

$\beta = \frac{v}{V}$.	$\frac{\mu}{\mu_0}$.	$\frac{\mu'}{\mu'_0}$.	Différences.
0,765	1,40	1,40	— 0,00
0,775	1,45	1,41	— 0,04
0,803	1,46	1,47	+ 0,01
0,842	1,64	1,58	— 0,06
0,868	1,69	1,63	— 0,06
0,883	1,78	1,76	— 0,02
0,915	1,84	1,91	+ 0,07
0,929	1,97	2,01	+ 0,04
0,937	2,12	2,08	— 0,04
0,944	2,32	2,16	— 0,16
0,971	2,50	2,57	+ 0,07
0,975	2,79	2,67	— 0,12

(1) C'est la seule qui entre en jeu dans les expériences de M. Kaufmann, puisque les forces électriques et électromagnétiques sont sensiblement ou rigoureusement perpendiculaires à la trajectoire.

On voit que les différences entre les nombres de la deuxième et de la troisième colonne sont, en général, très faibles, tantôt positives et tantôt négatives, ne présentant rien de systématique, et qu'elles doivent être attribuées uniquement aux erreurs de ces délicates expériences. On en conclut

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\mu'}{\mu'_0}. \tag{6}$$

Or, s'il s'ajoutait à la masse électromagnétique du corpuscule une masse fixe m, on aurait $\mu = \mu' + m$ et $\mu_0 = \mu'_0 + m$, et la relation (6) deviendrait

$$\frac{\mu' + m}{\mu'_0 + m} = \frac{\mu'}{\mu'_0}, \qquad \text{d'où} \qquad m = 0. \tag{7}$$

Ainsi, il résulte de ces remarquables expériences que :

La masse du corpuscule est entièrement d'origine électromagnétique.

Les expériences de M. Kaufmann fournissent aussi le quotient $\frac{e}{\mu_0}$ de la charge des corpuscules lancés par les corps radioactifs à leur masse pour les vitesses infiniment faibles. Les deux plaques photographiques les plus nettes (plaques 18 et 19 du Mémoire) conduisent respectivement pour ce quotient aux nombres $1,941 . 10^7$ et $1,775 . 10^7$ unités électromagnétiques C.G.S.; les expériences de M. Simon, faites sur les corpuscules qui constituent les rayons cathodiques d'une ampoule de Crookes (n° 12), ramenées par la formule de M. Max Abraham aux vitesses infiniment faibles, conduisent pour le même quotient au nombre $1,885 , 10^7$ intermédiaire aux deux précédents. Il faut en conclure que les corpuscules émis par les corps radioactifs sont bien de même nature que ceux qui constituent les rayons cathodiques.

C'est le nombre fourni par les expériences de M. Simon, susceptibles de plus de précision que les expériences de M. Kaufmann, que nous venons de rapporter, qui sera adopté dans cet Ouvrage pour le quotient $\frac{e}{\mu_0}$; ce nombre $1,885 . 10^7$ en unités électromagnétiques C.G.S. donne $5,655 . 10^{17}$ en unités électrostatiques C.G.S. D'après la valeur la plus probable de e fournie par les expériences de M. J.-J. Thomson ($3,4 . 10^{-10}$ unités électrostatiques C.G.S.), on en déduit

pour la masse μ_0 du corpuscule animé d'une vitesse très faible par rapport à celle de la lumière le nombre $\mu_0 = 6,0.10^{-28}$ gramme.

21. Phénomène de Zeeman.—Explication de Lorentz. — La notion de corpuscule est entrée dans la Science aussi par une autre voie, toute différente de celle que nous venons d'indiquer. Le physicien hollandais Lorentz et ensuite le physicien anglais Larmor ont fondé une théorie de la lumière dans laquelle ils font intervenir de petits corps électrisés auxquels on a donné le nom d'*électrons* (¹). Depuis que la célèbre théorie électromagnétique de la lumière de Maxwell (Liv. II, Note A), confirmée par les expériences de Hertz (Liv. II, Chap. V), est venue rendre extrêmement probable qu'une onde lumineuse n'est qu'une onde électromagnétique, il était tout naturel de chercher l'origine de cette onde dans un phénomène électrique dont les molécules ou les atomes du corps émettant la lumière seraient le siège; d'où l'introduction des électrons. Cette conception a fait prévoir à M. Lorentz le phénomène suivant cherché et mis expérimentalement en évidence par le physicien hollandais Zeeman.

Phénomène de Zeeman. — Lorsqu'on place dans un champ magnétique intense une flamme chargée d'une vapeur, ou une source lumineuse quelconque donnant à l'analyse spectrale des raies fines, ces raies sont remplacées par deux ou plusieurs raies très voisines, mais d'autant plus écartées que le champ magnétique est plus intense. Tel est le phénomène découvert par M. Zeeman en 1896, et qui porte son nom.

Pour la lumière émise dans la direction du champ magnétique (les rayons lumineux passant à travers les trous pratiqués dans les pièces polaires de l'électro-aimant qui sert à produire celui-ci), chaque raie se dédouble en deux raies symétriquement placées par rapport à la raie primitive, qui a disparu. Chacune de ces deux raies est polarisée circulairement, mais en sens inverse l'une de l'autre; si le sens du champ magnétique est tourné vers l'observateur, la vibration circulaire de gauche à droite en passant par le haut (sens du mouvement des aiguilles d'une montre) se trouve du côté du rouge du spectre, et

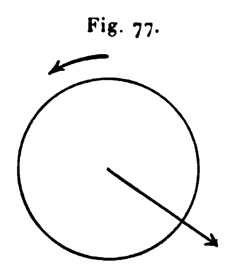
---

(¹) Ce nom a été proposé par M. Fitz-Gérald.

la vibration de droite à gauche en passant vers le haut (*fig.* 77), du côté du violet, par conséquent.

Pour la lumière émise dans une direction normale à celle du champ magnétique, chacune des raies donne le plus souvent naissance à trois raies; l'une a la même position que la raie primitive, les deux

Fig. 77.



autres sont symétriquement placées par rapport à celle-là; les longueurs d'onde des deux raies latérales sont respectivement les mêmes que les longueurs d'onde des raies polarisées circulairement qu'on voit dans la direction du champ. Ces trois raies sont polarisées rectilignement; la raie du milieu a ses vibrations suivant la direction du champ magnétique; les deux raies latérales ont leurs vibrations perpendiculaires à la direction du champ.

Explication de M. Lorentz. — Comme nous l'avons dit, M. Lorentz admet dans l'atome l'existence de centres électriquement chargés ou électrons, qui sont en mouvement de rotation autour du centre de celui-ci. Ces électrons agissent sur l'éther comme un oscillateur de Hertz, et donnent naissance à une onde électromagnétique de même période que la période de rotation de l'électron : c'est l'onde lumineuse. Il faut donc imaginer dans l'atome au moins autant d'électrons qu'il y a de raies dans le spectre caractéristique de celui-ci.

En vertu du principe de la superposition des effets des petits mouvements, l'effet produit sur l'éther par un électron est le même que l'effet qui serait produit par un système de trois électrons qui auraient même masse et même charge électrique que l'électron considéré, dont l'un vibrerait rectilignement dans une direction OY, qu'on peut choisir arbitrairement, et que nous choisirons dans la direction du champ magnétique que nous allons faire agir, les deux autres tournant circulairement en sens inverse dans un plan perpendiculaire à OY,

les périodes du mouvement de ces trois électrons étant les mêmes que la période T du mouvement de l'électron considéré ([1]). Nous l'appellerons le système n° 1. Nous chercherons ce que devient le mouvement de chacun des trois électrons du système n° 1 sous l'action du champ magnétique, et nous admettrons que le système n° 2 obtenu ainsi est équivalent par son action sur l'éther à l'action de l'électron considéré soumis à l'influence du champ magnétique.

L'électron qui dans le système n° 1 vibre suivant la direction du champ magnétique n'est soumis de la part de ce champ à aucune force électromagnétique puisque celle-ci est égale, d'une facon générale, à $veH\sin\alpha$ (n° 12), où α est l'angle entre la direction du champ et celle de la vitesse, et qu'ici α est nul. La vibration de l'électron dans la direction du champ magnétique n'est donc pas modifiée par l'action de celui-ci, et conserve la même période vibratoire que si le champ

---

([1]) Voici la démonstration de cette proposition.

Considérons trois axes de coordonnées rectangulaires OX, OY et OZ. Soit

$$(1) \qquad x = a\sin 2\pi\frac{t}{T}, \qquad y = b\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \beta\right), \qquad z = c\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \gamma\right),$$

les projections sur les trois axes du mouvement de l'électron considéré. En vertu du principe rappelé plus haut, l'effet sur l'éther sera le même que si nous avions trois électrons de même masse et de même charge électrique que l'électron considéré, vibrant rectilignement suivant les trois axes, les élongations x, y et z de ceux-ci étant données par les relations (1).

D'après le même principe nous pouvons remplacer les deux électrons vibrant dans le plan des XZ par deux autres électrons identiques comme masse et charge électrique, mais tournant en cercle dans ce plan en sens inverse l'un de l'autre, pourvu que la somme des projections de leur mouvement sur OX soit égale à la valeur indiquée ci-dessus pour x, et que la somme des projections de leur mouvement sur OZ soit égale à la valeur indiquée ci-dessus pour z. Les équations de ces deux mouvements circulaires sont donc

$$(2) \qquad \begin{cases} x' = a'\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \alpha'\right), & x'' = a''\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \alpha''\right), \\ z' = a'\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \alpha'\right), & z'' = -a''\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \alpha''\right), \end{cases}$$

avec les relations

$$a'\cos 2\pi\,\alpha' + a''\cos 2\pi\,\alpha'' = a, \qquad a'\cos 2\pi\,\alpha' - a''\cos 2\pi\,\alpha'' = -c\sin 2\pi\gamma,$$
$$a'\sin 2\pi\,\alpha' + a''\sin 2\pi\,\alpha'' = 0, \qquad a'\sin 2\pi\,\alpha' - a''\sin 2\pi\,\alpha'' = c\cos 2\pi\gamma,$$

qui déterminent les quantités a', a'', α' et α'', en fonction de a, c et γ.

n'existait pas. Il donne naissance dans une direction perpendiculaire au champ à la raie médiane, et l'on voit pourquoi les vibrations de celle-ci ont lieu parallèlement au champ magnétique. Mais ce mouvement de l'électron dans la direction du champ ne peut donner aucune onde électromagnétique ou lumineuse dans cette direction, puisque ces ondes ont leur vibration perpendiculaire à la direction de propagation.

Quant aux deux électrons du système n° 1 tournant circulairement dans le plan perpendiculaire au champ, ils sont soumis à une force électromagnétique de la part de celui-ci, dirigée suivant le rayon du cercle décrit, dans le sens centripète ou dans le sens centrifuge, suivant le sens de la rotation. Dans le premier cas, la force électromagnétique s'ajoute à la force d'autre nature qui fait tourner en rond le centre chargé ; la force centripète étant augmentée, la vitesse de rotation est aussi augmentée, le rayon r du cercle décrit étant diminué. On a, en effet, en appelant ω la vitesse angulaire, m la masse de l'électron et f la valeur de la force centripète, $m\omega^2 r = f$, ce qui montre que le produit $\omega^2 r$ augmente avec f; mais, puisque la force électromagnétique, toujours normale à la trajectoire, n'accomplit aucun travail, la force vive du mobile $m\omega^2 r^2$ n'a pas varié par la production du champ ; en affectant les grandeurs de l'indice 1 avant la présence du champ et de l'indice 2 après, on a donc $\omega_2^2 r_2 > \omega_1^2 r_1$ et $\omega_2 r_2 = \omega_1 r_1$, d'où $\omega_2 > \omega_1$ et $r_2 < r_1$. La même démonstration fait voir que, si la force électromagnétique est dans le sens centrifuge, la vitesse de rotation est diminuée. Comme la période T est liée à la vitesse de rotation ω par la relation $\omega T = 2\pi$ et que la longueur d'onde de la lumière émise est donnée par $\lambda = VT = \frac{2\pi V}{\omega}$, on voit que la longueur d'onde sera diminuée si la force électromagnétique est dans le sens centripète et augmentée dans le cas contraire. Du reste, dans la direction du champ, ces rotations de l'électron doivent donner naissance à une onde polarisée circulairement, tandis que dans une direction perpendiculaire au champ, par conséquent dans leur plan de rotation, elles ne peuvent donner naissance qu'à des ondes polarisées rectilignement, la vibration étant perpendiculaire au champ. Ainsi se trouvent expliquées les deux raies polarisées circulairement pour la lumière émise suivant le champ et les deux raies latérales pour la lumière émise dans une direction perpendiculaire.

Remarquons maintenant que, si l'électron est chargé positivement, la force électromagnétique est à la gauche de l'observateur d'Ampère regardant dans le sens du champ de façon que le mouvement aille de ses pieds à sa tête; il en résulte que, si le champ est dirigé vers la personne qui reçoit les rayons lumineux, ce sont les rotations qui tournent en sens inverse du mouvement des aiguilles d'une montre (*fig.* 77) qui donneront lieu à une force électromagnétique de sens centrifuge; ce sont donc celles qui devraient correspondre à la raie déplacée du côté du rouge. Or, c'est l'inverse qu'on observe, comme nous l'avons dit plus haut; il faut en conclure que *les électrons sont chargés négativement,* ce qui rétablit l'accord.

Nous pouvons, en outre, trouver le quotient de la charge e de l'électron par sa masse m. Pour cela désignons par F la force centripète qui agit sur lui quand le champ magnétique n'existe pas; on a $m\omega_1^2 r_1 = F$. Si le champ agit, il s'ajoute à cette force ou s'en retranche la force électromagnétique evH. Considérons le cas où elle s'ajoute; on a $m\omega_2^2 r_2 = F + veH$ [1]. Par soustraction, il vient $veH = m(\omega_2^2 r_2 - \omega_1^2 r_1)$ et, comme $v = \omega_2 r_2 = \omega_1 r_1$, il vient

$$(1) \qquad eH = m(\omega_2 - \omega_1),$$

ou, en remplaçant ω_1 et ω_2 par leur valeur en fonction des longueurs d'onde des lumières émises, on a finalement

$$(2) \qquad \frac{e}{m} H = 2\pi V \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right),$$

où V représente la vitesse de la lumière. La mesure du déplacement de l'une des deux raies polarisées circulairement par rapport à la position primitive fait connaître λ_2, d'après la connaissance de λ_1 ; d'autre part, l'intensité H du champ magnétique peut être mesurée ; on a donc tous les éléments pour le calcul de $\frac{e}{m}$. Or, quoique le nombre ainsi obtenu soit un peu variable d'une raie à une autre, la moyenne est à très peu près égale au nombre obtenu pour les corpuscules des rayons cathodiques. Ainsi il résulte de là que :

Les électrons sont identiques aux corpuscules.

---

(1) Nous négligeons la variation de F due à la variation de r, celle-ci étant très petite.

En réalité, l'étude minutieuse du phénomène de Zeeman a montré que quelques raies spectrales éprouvent dans le champ magnétique un partage en plus de trois raies pour la direction perpendiculaire au champ. Cette complication n'est pas impossible à expliquer tout en conservant les mêmes idées sur la constitution de l'atome.

22. Constitution probable de l'atome. — Ainsi, il résulte de ce qui précède que l'atome ne serait plus une partie indivisible de matière. L'émission d'une lumière, fournissant des raies spectrales caractéristiques de chaque sorte d'atome, et parfois très nombreuses, suffirait déjà à indiquer l'hétérogénéité de l'atome. Celui-ci serait constitué par un très grand nombre de corpuscules gravitant autour d'un centre, comme les planètes gravitent autour du Soleil.

Puisque l'atome est neutre au point de vue électrique (ou très faiblement électrisé relativement au grand nombre de corpuscules qu'il renferme, s'il est à l'état d'ion), il faut bien admettre qu'il renferme aussi une ou plusieurs charges positives. Il est tout naturel de penser qu'il n'y a qu'une charge positive, ou qu'un groupe de charges positives, occupant le centre de l'atome ; ce serait alors l'attraction qu'exerce cette charge positive centrale sur les corpuscules qui constituerait la force centripète nécessaire pour faire graviter ces corpuscules autour du centre.

De même que la durée de révolution des planètes autour du Soleil varie avec leur distance à cet astre, de même les divers corpuscules d'un même atome auraient des durées de révolution dépendant de leur distance au centre, d'autant plus courtes que cette distance est moindre.

Les calculs de M. Larmor montrent que le champ magnétique créé par le mouvement d'un corpuscule reste confiné tout près de lui, et ne donne pas naissance à une onde électromagnétique tant que sa vitesse reste constante. Mais, si une perturbation vient à se produire dans l'atome, de façon à modifier la vitesse des corpuscules, ceux-ci émettent une onde électromagnétique qui peut se propager au loin : c'est l'onde lumineuse, dans le cas où, la perturbation n'étant pas très considérable, la durée de révolution n'est pas sensiblement altérée : l'onde électromagnétique a alors une allure périodique, sa période étant celle de la révolution du corpuscule. La période de vibration lumineuse correspondant aux raies spectrales émises par les divers

corps simples, qui sont connues avec une grande exactitude, nous fait connaître, par là même, la durée de révolution du corpuscule correspondant autour du centre de l'atome ([1]).

On sait que les gaz ou vapeurs, même portés à très haute température, n'émettent pas de lumière. Pour que la lumière caractéristique de chacun de ces corps soit émise, il faut qu'il y ait quelque trouble apporté dans le gaz, soit par une action chimique, telle qu'une combustion, soit par le choc de corpuscules extérieurs à l'atome, comme dans la lumière émise par les tubes de Geissler (n° 18). Ce fait d'expérience est bien d'accord avec la théorie de M. Larmor.

Entre les corpuscules d'un même atome s'exercent deux genres de forces : des forces électrostatiques, dues à leur charge, et des forces électromagnétiques, dues au mouvement rapide de ces charges. Mais on peut voir que, dans l'action mutuelle de deux corpuscules, le rapport de ces dernières aux premières est environ 10^{-5} : les forces électromagnétiques sont tout à fait négligeables devant les forces électrostatiques. Or, ces forces étant répulsives tendent à éloigner les corpuscules les uns des autres autant qu'ils le peuvent, ceux-ci étant retenus par la charge positive centrale, c'est-à-dire à disperser leur orbite dans toutes les directions : l'atome, dans son ensemble, doit donc avoir une forme très sensiblement sphérique.

Il est intéressant de comparer la grosseur d'un corpuscule à celle de l'atome dans lequel il se meut. Nous avons vu (n° 20) qu'en appelant a le rayon du corpuscule supposé sphérique et V la vitesse de la lumière, on a :

$$(1) \quad \mu_0 = \frac{2e^2}{3aV^2}, \qquad \text{d'où} \qquad a = \frac{2e^2}{3\mu_0 V^2} = \frac{2.\overline{3.4}^2.10^{-20}}{3.6.10^{-28}9.10^{20}} = 1,4.10^{-13}.$$

Or, nous avons vu aussi (Chap. II, n° 8) que le rayon de l'atome est égal environ à 7.10^{-9} pour les atomes monovalents. Le rapport du rayon R de l'atome monovalent au rayon a du corpuscule est

---

([1]) Ainsi la longueur d'onde dans le vide est, pour la raie D_1 du sodiun, $0^{\mu},58960$, ou, en centimètres, $\lambda = 5,8960.10^{-5}$; comme, en appelant V la vitesse de la lumière dans le vide, et T la durée de la vibration correspondant à une longueur d'onde λ, on a $\lambda = VT$, il vient : $T = \frac{\lambda}{V} = \frac{5,8960.10^{-5}}{3.10^{10}} = 1,9653.10^{-15}$ seconde. Telle serait donc la durée extrêmement petite de la révolution du corpuscule émettant cette onde. Il ferait environ 500 trillions de tours par seconde.

ainsi :

$$(2) \qquad \frac{R}{a} = \frac{7.10^{-9}}{1,4.10^{-13}} = 50000.$$

Le rapport au rayon terrestre de la distance de la Terre au Soleil est 23400 ; par conséquent, un corpuscule qui est à la limite de l'atome monovalent est plus de deux fois plus loin du centre de celui-ci, par rapport à sa grosseur, que la Terre ne l'est du centre du Soleil. Ainsi, malgré leur grand nombre dans un atome, les corpuscules sont aussi rares dans le système atomique que les planètes dans le système solaire.

Nous pouvons calculer facilement aussi la densité d'un corpuscule, c'est-à-dire le quotient de sa masse μ_0 par son volume $\frac{4}{3}\pi a^3$; on trouve ainsi le nombre

$$\frac{3.6.10^{-28}}{4\pi\, 1,4.10^{-39}} = 5,3.10^{10}.$$

Ainsi, la densité du corpuscule est colossale, tandis que la densité de l'atome, du même ordre de grandeur que celle d'une molécule, est du même ordre aussi que celle des corps solides et liquides (Chap. II, n° 8). Ceci montre encore combien les corpuscules sont rares dans le système atomique.

Pour qu'un atome soit neutre, il faut que la charge électrique positive qu'on considère en son centre soit, en valeur absolue, égale à la somme des charges négatives des corpuscules qui tournent autour. Sous une action violente, une molécule peut perdre un corpuscule d'un de ses atomes constituants. Ainsi s'explique la production de corpuscules libres, et quantitativement la formation d'ions gazeux, puisque la valeur absolue de la charge de ces ions est égale à la charge d'un corpuscule. La dissociation électrolytique des molécules s'explique bien aussi quantitativement, puisque, si une molécule polyatomique se scinde en cations et anions, et que les anions emportent un ou plusieurs corpuscules, l'ensemble des cations correspondants aura une charge positive égale à une ou plusieurs fois la charge d'un corpuscule ; or, comme nous le savons, la valeur absolue

le la charge d'un corpuscule est précisément celle d'un ion monovalent.

23. Constitution des rayons Röntgen. — M. J.-J. Thomson a montré que, si un corpuscule vient à être brusquement arrêté dans son mouvement, il donne naissance à une onde électromagnétique comprise entre deux sphères ayant pour centre commun le corpuscule, et distantes l'une de l'autre d'une quantité de l'ordre de grandeur du diamètre du corpuscule. Cette pellicule sphérique, de champ électromagnétique, se propage avec une vitesse égale à celle de la lumière, comme toutes les ondes électromagnétiques. Les calculs de M. Larmor l'ont conduit au même résultat. La minceur de cette pellicule sphérique est extrême vis-à-vis d'une longueur d'onde lumineuse, ce qui fait qu'elle doit se propager sans éprouver ni réflexion, ni réfraction, en passant d'un milieu à un autre. Ce sont là les caractères des rayons Röntgen, et, comme ceux-ci se produisent précisément quand les corpuscules, doués de grande vitesse, qui constituent les rayons cathodiques, viennent frapper l'anticathode, il est probable que les rayons Röntgen sont bien constitués par cette pellicule sphérique de champ électromagnétique qui se produit alors.

Cette conception s'accorde, du reste, avec l'idée de Stokes que les rayons Röntgen sont dus à des chocs sur l'éther.

24. Constitution du courant dans les conducteurs métalliques. — La notion d'électrons permet une explication facile du passage d'un courant dans un conducteur métallique, ou dans un conducteur doué de la conductibilité métallique. Plusieurs physiciens, mais principalement le physicien allemand Drude, ont développé cette théorie.

Un métal contiendrait un nombre immense d'électrons négatifs ou corpuscules libres ainsi que des centres chargés positifs; ces corpuscules libres et ces centres positifs se mouvraient en tous sens, comme les molécules d'un gaz, avec une vitesse d'agitation obéissant aux mêmes lois, tandis que les atomes ne feraient qu'osciller autour d'une position moyenne, sans prendre part au transport de la chaleur ou de l'électricité.

En l'absence d'un champ électrique, le nombre de centres chargés

d'un même signe qui traversent une section donnée pendant un certain temps est le même pour les deux sens, ce qui fait qu'il n'y a pas de courant électrique. Mais il n'en est plus ainsi quand le conducteur est le siège d'un champ électrique, comme cela a lieu si ses extrémités communiquent avec les deux pôles d'une pile. Dans ce cas, la vitesse d'agitation est modifiée par une vitesse due au champ électrique et dans la direction de celui-ci, suivant le même sens pour les centres positifs et suivant le sens inverse pour les corpuscules. Il en résulte la production d'un courant absolument comme dans le cas de l'électrolyse.

On comprend ainsi immédiatement pourquoi un conducteur de ce genre placé dans un champ magnétique quand il est parcouru par un courant est soumis à des forces électromagnétiques : il suffit de faire application de l'action qu'exerce sur un point électrisé en mouvement un champ magnétique. Rappelons que nous avons déduit cette action des forces électromagnétiques qu'exerce un champ magnétique sur un conducteur électrolytique, pour lequel le transport de l'électricité qui produit le courant est dû, d'une façon non douteuse, au déplacement de centres électrisés (n° 12, note de la page 230).

M. Drude explique encore par cette constitution des conducteurs métalliques la conductibilité calorifique, ainsi que la loi de Wiedemann et Franz, d'après laquelle le quotient de la conductibilité thermique par la conductibilité électrique est le produit par la température absolue d'une constante absolue. Sa théorie rend même compte des exceptions à cette loi, et lui permet de trouver la part que prennent dans la condubtibilité électrique les centres chargés de l'un et de l'autre signe. Plusieurs autres phénomènes, le phénomène de Hall, en particulier, se trouvent aussi expliqués d'une façon très satisfaisante.

25. **Explication des phénomènes d'induction.** — La présence d'électrons libres dans un conducteur permet de comprendre immédiatement le mécanisme des phénomènes d'induction, quand ce conducteur se déplace dans un champ magnétique invariable.

Pour plus de simplicité, considérons le cas d'un fil conducteur rectiligne, perpendiculaire aux lignes de forces d'un champ magnétique uniforme d'intensité H, se déplaçant avec une vitesse v perpendiculaire aussi à ces lignes de forces et, en outre, à la direction du fil.

dans un milieu de perméabilité magnétique μ égale à l'unité. Un électron de charge électrique e, en valeur absolue, est soumis de ce fait à une force électromagnétique d'intensité Hev dans la diréction du fil, à la gauche d'un observateur couché dans la direction de la vitesse, de façon que le mouvement aille de ses pieds à sa tête, et qui regarderait dans le sens du champ magnétique, si l'électron est positif, à la droite de cet observateur si l'électron est négatif (nº 12). Cette force va amener un mouvement des électrons positifs et négatifs en sens inverse.

Si le fil conducteur ne fait pas partie d'un circuit, ce mouvement s'arrêtera tout de suite, dès que, par suite de la nouvelle distribution moyenne des électrons qu'il produit, il se sera créé un champ électrique d'intensité φ, d'où une force électrique d'intensité φe agissant sur l'électron, et faisant équilibre à la force électromagnétique :

$$(1) \qquad \varphi e = Hev \quad \text{d'où} \quad \varphi = Hv.$$

Il en résultera entre les deux bouts du fil de longueur l une différence de potentiel V donnée par

$$(2) \qquad V = \varphi l = Hvl.$$

Si le fil conducteur fait partie d'un circuit fermé, le déplacement des électrons des deux signes en sens inverse pourra se produire d'une façon continue : il y aura courant d'induction. Le tronçon de fil considéré se comportera alors comme le siège d'une force électromotrice E, égale en valeur absolue à la différence de potentiel V qu'il faudrait placer à ses extrémités pour annuler son action ; c'est-à-dire que, d'après (2), elle est donnée par

$$(3) \qquad E = Hvl.$$

C'est bien là, en effet, l'expression de la valeur de la force électromotrice d'induction dont le tronçon considéré est le siège, comme nous le savons (Liv. II, Chap. III, nº 5). On voit aussi immédiatement que le sens de cette force électromotrice doit être à la gauche de l'observateur orienté comme il a été indiqué plus haut, ce qui est bien, en effet, le sens indiqué par l'expérience.

Bien entendu, en se fondant sur ce que la force électromotrice d'induction ne doit dépendre que du mouvement relatif de l'induit et de l'inducteur, on voit que la relation (3) doit encore être applicable

si, le fil conducteur étant immobile, ce sont les lignes de forces du champ magnétique produites par l'inducteur, et supposées liées à lui, qui se déplacent avec la vitesse v.

26. Nature électromagnétique probable de la masse des corps. — Comme nous l'avons vu, la masse d'un corpuscule est entièrement de nature électromagnétique (n° 20). Du reste, d'après les théories de M. Larmor ou celles de M. Max Abraham, l'énergie électromagnétique que produit dans l'espace le mouvement d'un corpuscule est localisée tout près du corpuscule, de façon que, vu la distance relativement grande des corpuscules dans un atome, les régions de l'espace où le champ électromagnétique de chaque corpuscule est sensible n'empiètent pas les unes sur les autres, si ce n'est exceptionnellement. Il doit en être exactement de même pour le noyau de l'atome chargé positivement; il doit lui aussi donner naissance, quand l'atome est en mouvement, à un champ électromagnétique n'empiétant pas sur celui des corpuscules qui l'entourent. Par analogie avec ce qu'on sait pour un corpuscule, il est fort probable que ce noyau central positif n'a d'autre masse qu'une masse électromagnétique.

Ce point admis, on peut voir que dans cet édifice atomique, comme dans un édifice formé de parties matérielles quelconques, la masse totale est égale à la somme des masses de ses parties constituantes (1).

---

(1) Voici comment on peut établir ce point en se fondant rien que sur la conception de l'énergie cinétique et de la masse d'origine électromagnétique des parties constitutives de l'atome.

Rapportons les points de l'atome à trois axes de coordonnées rectangulaires. Appelons X, Y et Z les composantes de la vitesse d'un corpuscule par rapport au centre de l'atome. Dans le cas où celui-ci est immobile, on a en moyenne pour l'ensemble des corpuscules $\Sigma X = \Sigma Y = \Sigma Z = 0$. Supposons maintenant que l'atome ait pris, à partir d'un état où son centre est immobile, un mouvement de translation avec une vitesse v de composantes ξ, η, ζ. En désignant par X', Y' et Z' les composantes de la vitesse d'un corpuscule, on aura $X' = X + \xi$, $Y' = Y + \eta$, $Z' = Z + \zeta$. En désignant par T le travail de la force extérieure à l'atome qui a agi sur lui pour lui faire prendre le mouvement de translation de vitesse v, on a

$$M v^2 = 2T, \tag{1}$$

M étant, par définition, la masse de l'atome. D'autre part, comme en moyenne la somme des travaux des forces intérieures à l'atome est nulle, puisque l'énergie cinétique du mouvement interne de l'atome ne varie pas avec le temps, le théorème des

La masse totale de l'atome serait ainsi d'origine électromagnétique et, par conséquent, il en serait de même de la masse d'un corps quelconque.

Comme les vitesses que peuvent prendre les corps restent toujours assez faibles vis-à-vis de la vitesse de la lumière, les masses électromagnétiques sont invariables, et il en est par conséquent de même de la masse totale d'un corps.

Mais on voit que la masse d'un corps cesserait d'être une constante si sa vitesse se rapprochait de celle de la lumière, et tendrait vers l'infini si la vitesse tendait vers celle de la lumière; il en résulte que la vitesse d'aucun corps ne peut atteindre et *a fortiori* dépasser la vitesse de la lumière.

27. **Gravitation.** — La force de gravitation s'expliquerait aisément, dans cette conception nouvelle de la matière, par un léger excès de l'attraction qu'exerce un point chargé positivement sur un

---

forces vives, appliqué à l'ensemble de l'atome, donne, en désignant par μ la masse d'un corpuscule (les vitesses restant assez faibles pour que cette masse puisse être considérée comme indépendante de la vitesse) et μ' la masse de la partie positive qui forme le noyau de l'atome,

$$(2)\qquad \Sigma\mu(X'^2+Y'^2+Z'^2)+\mu' v^2-\Sigma\mu(X_1^2+Y_1^2+Z_1^2)=2T.$$

Remarquons maintenant qu'on a

$$(3)\quad \Sigma\mu X'^2=\mu\Sigma X'^2=\mu\Sigma(X+\xi)^2=\mu(\Sigma X^2+\Sigma\xi^2+2\xi\Sigma X)=\mu\Sigma X^2+\mu\Sigma\xi^2+2\mu\xi\Sigma X;$$

et, comme ΣX est nul, il vient simplement

$$(4)\qquad \Sigma\mu X'^2=\Sigma\mu X^2+\Sigma\mu\xi^2;$$

en vertu des relations semblables pour Y' et Z', il vient

$$(5)\qquad \Sigma\mu(X'^2+Y'^2+Z'^2)=\Sigma\mu(X^2+Y^2+Z^2)+\Sigma\mu(\xi^2+\eta^2+\zeta^2).$$

Mais on a

$$(6)\qquad \xi^2+\eta^2+\zeta^2=v^2 \quad\text{et}\quad \Sigma\mu(X^2+Y^2+Z^2)=\Sigma\mu(X_1^2+Y_1^2+Z_1^2),$$

puisque l'énergie cinétique interne de l'atome ne varie pas avec le temps. En remplaçant dans (2) cette relation devient

$$(7)\qquad v^2\Sigma\mu+v^2\mu'=2T,$$

et, par conséquent, d'après (1) :

$$(8)\qquad M=\Sigma\mu+\mu'.$$

point chargé négativement, par rapport à la répulsion qu'exercent l'un sur l'autre deux points chargés de la même électricité pour la même distance.

La proportionnalité des forces de gravitation au produit des masses mécaniques des deux corps agissant l'un sur l'autre et la loi de la raison inverse du carré de la distance résultent immédiatement de cette conception.

28. Simplicité de la matière. – Son identification avec l'électricité. — En résumé, tous les phénomènes optiques, électriques, calorifiques et mécaniques semblent bien s'expliquer en admettant seulement deux matières différentes : le corpuscule ou *électron négatif*, et un *électron positif* sur lequel nous ne savons encore presque rien. La charge positive centrale de l'atome serait constituée par la réunion d'un nombre d'électrons positifs variable, en général, d'une espèce d'atome à une autre, mais caractéristique de chaque espèce d'atome (1).

Comme la charge électrique est ce qui caractérise l'électron, l'électron positif et l'électron négatif constitueraient ainsi la quantité primordiale d'électricité, soit positive, soit négative : la matière étant composée d'électrons se confondrait avec l'électricité.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur la beauté de cette théorie qui, jusqu'à présent du moins, s'accorde bien avec tous les faits connus et qui a permis de lier entre eux tant de faits, tant de lois jusque-là épars.

---

(1) On pourrait objecter à cette manière de voir que les électrons positifs se repoussant entre eux ne pourraient rester dans le voisinage des uns des autres au centre de l'atome. Mais il n'y a rien d'absurde à admettre que si, à des distances relativement grandes, les électrons positifs se repoussent, à des distances comparables au diamètre du centre de l'atome une attraction succède à la répulsion. La difficulté de la décomposition d'un atome monovalent nécessiterait même que cette attraction fût très forte.

NOTE.

THÉORIE DE M. NERNST.

On doit à M. Nernst une théorie qui rattache les différences de potentiel au contact entre électrolytes ou entre électrolyte et métal aux phénomènes osmotiques. Cette théorie a rendu des services et elle est actuellement tellement en faveur en Allemagne (1) que nous ne saurions la passer sous silence. Mais, d'autre part, elle repose sur un certain nombre d'hypothèses, et prête le flanc à des critiques graves; c'est pourquoi nous n'avons pas voulu l'introduire dans le corps même de cet Ouvrage.

1. Cas de deux électrolytes au contact. — Considérons une dissolution d'acide chlorhydrique et une dissolution de bromure de lithium dans l'eau, séparées par une cloison poreuse qui empêche leur mélange rapide. Ces dissolutions sont partiellement dissociées en leurs ions; ceux-ci vont se diffuser à travers la paroi poreuse. Or, la diffusion peut se faire avec des vitesses différentes pour les divers ions; c'est ainsi que, dans l'exemple choisi, les ions hydrogène se diffusent plus rapidement que les ions chlore, et que les ions brome se diffusent plus rapidement que les ions lithium (2). Il en résulte que

(1) En Allemagne, on l'appelle *Théorie de la pression de dissolution* (*Lösungsdruck*).

(2) Au n° 9 du Chapitre II, les relations (6) et (7) donnent pour la vitesse u du déplacement d'un cation et v du déplacement d'un anion :

$$u = -k_1 \frac{dV}{dx} - \frac{j_1 k_1}{n} \frac{G}{a} \frac{T}{\varpi} \frac{d\varpi}{dx} \qquad \text{et} \qquad v = k_2 \frac{dV}{dx} - \frac{j_2 k_2}{n} \frac{G}{a} \frac{T_1}{\varpi'} \frac{d\varpi'}{dx}.$$

Au début de la diffusion, $\frac{dV}{dx}$ est nul ou très petit. Dans l'exemple choisi

les ions hydrogène, chargés positivement, vont passer plus vite dans la dissolution de bromure de lithium que les ions chlore, chargés négativement; de même que les ions brome, chargés négativement, vont passer plus vite dans la solution d'acide chlorhydrique que les ions lithium, chargés positivement; pour cette double raison, la dissolution de bromure de lithium va présenter un excès d'électricité positive, tandis que la dissolution d'acide chlorhydrique va présenter un excès d'électricité négative. Les deux dissolutions, primitivement au même potentiel, cesseront donc de l'être par suite de cet échange d'ions : la dissolution de bromure de lithium prendra un potentiel plus élevé que la dissolution d'acide chlorhydrique. Par conséquent, vers la surface de séparation des deux liquides, existera un champ électrique, dont le sens sera de la dissolution de bromure de lithium à la dissolution d'acide chlorhydrique. Sous son influence, les cations (lithium et hydrogène), chargés positivement, seront soumis à une force électrique dans le sens que nous venons d'indiquer, tandis que les anions (chlore et brome), chargés négativement, seront soumis à une force électrique de sens inverse. Il en résultera qu'en traversant le champ électrique à la surface de séparation, la vitesse de diffusion des ions hydrogène (positifs) sera diminuée par la force électrique, tandis que la vitesse de diffusion des ions chlore (négatifs) sera augmentée. Par là, ces vitesses tendront à devenir égales, et, dès que l'accroissement de champ, dû à l'inégalité des vitesses de diffusion, sera tel que les vitesses des deux ions seront devenues les mêmes, la solution de bromure recevra de la solution acide autant d'anions que de cations, et son potentiel ne variera plus de ce fait. Il faut admettre que, pour cet état, la vitesse des ions lithium et brome sera aussi devenue la même afin que le champ électrique reste constant. Ainsi, au bout d'un temps très court, une différence de potentiel invariable se produira entre les deux liquides, accompagnée de la couche électrique double, qui en est inséparable.

$j_1 = j_2 = 1$, $n = 1$; du reste G et a sont des constantes, et T le même. On voit donc que, pour une même chute relative des pressions osmotiques $\left(\frac{1}{\varpi}\frac{d\varpi}{dx} \text{ ou } \frac{1}{\varpi'}\frac{d\varpi'}{dx}\right)$, les vitesses u ou v de diffusion sont proportionnelles aux mobilités k_1 ou k_2. Des quatre ions indiqués, c'est l'hydrogène qui a la plus grande mobilité et l'ion lithium la plus faible; les mobilités des ions chlore et des ions brome sont les mêmes, ces ions étant normaux (Chap. II, n° 7).

formée de cations (lithium et hydrogène), du côté du bromure de lithium, et d'anions (chlore et brome), du côté de l'acide chlorhydrique.

Dans le cas de deux dissolutions d'un même sel, inégalement concentrées, il en sera encore ainsi, car, dans la dissolution la plus concentrée, les ions d'un certain signe étant en quantité plus grande que dans l'autre par unité de volume, par diffusion, il en passera plus de la première à la seconde que de la seconde à la première, et, si les vitesses de passage des anions et des cations ne sont pas les mêmes, il en résultera un accroissement de charge positive pour l'une des dissolutions, négative pour l'autre. Nous avons vu (Chap. II, n° 9) comment M. Nernst a obtenu dans ce cas l'expression de la différence de potentiel entre les deux dissolutions inégalement concentrées.

2. Cas d'un métal et d'un électrolyte. — Cette explication si séduisante de la différence de potentiel au contact entre deux dissolutions, M. Nernst a eu la hardiesse de l'étendre au contact d'un métal et d'un électrolyte. Il admet que les métaux renferment des ions positifs identiques aux cations des dissolutions salines du métal, et des ions négatifs; au contact du métal et d'une dissolution électrolytique, le métal ne pourrait émettre dans celle-ci que des ions positifs et non des ions négatifs; enfin cette émission se ferait comme si ces cations, dans le métal, avaient une certaine pression osmotique Π identique, par son rôle, à la pression osmotique des cations d'une dissolution saline. C'est ainsi que le métal, en présence d'une dissolution d'un sel de ce métal renfermant des cations dont la pression osmotique est ϖ, émettra des cations dans le liquide si l'on a $\Pi > \varpi$; au contraire, recevra des cations de la liqueur si l'on a $\Pi < \varpi$; enfin, ne recevra ni n'émettra rien si l'on a $\Pi = \varpi$.

Considérons le premier cas. En perdant des cations chargés positivement, le métal se charge négativement, tandis que le liquide où arrivent ces cations se charge positivement. Par conséquent le métal, primitivement au même potentiel que le liquide, prend par cet échange un potentiel inférieur à celui du liquide. De ce fait naît un champ électrique, dont le sens est du liquide au métal, produisant sur les cations une force électrique de même sens, tendant à s'opposer aux forces de pression osmotique, et les contrebalançant dès que,

par suite de l'émission d'un certain nombre de cations, ce champ électrique aura pris une valeur suffisante; l'émission des cations par le métal cessant alors, la différence de potentiel entre lui et le liquide cessera de croître pour rester constante. Bien entendu, il se forme alors une couche électrique double, dont la partie positive constituée par des cations se trouve du côté liquide et la partie négative du côté du métal ([1]). C'est en particulier ce qui doit arriver toujours, d'après cette théorie, si le métal est en présence d'une dissolution acide ou saline, mais d'un sel autre qu'un de ceux du métal considéré.

Dans le second cas ($\Pi < \varpi$), qui ne peut avoir lieu que si le métal se trouve en présence d'une dissolution suffisamment concentrée d'un de ses sels, le passage des cations se faisant du liquide au métal, celui-ci prendra une charge positive, tandis que le liquide s'électrisera négativement; le champ électrique qui en résultera sera dirigé du métal vers le liquide, ainsi que le sens de la force électrique agissant sur les cations; comme dans le cas précédent, elle finira par faire équilibre aux forces de pression osmotique. Le métal acquerra, dans ce cas, un potentiel plus élevé que le liquide; la partie positive de la couche double sera sur le métal, tandis que la partie négative, constituée par des anions, sera sur le liquide.

Enfin, dans le cas où l'on a $\Pi = \varpi$, aucun échange ne se produisant, le métal restera au même potentiel que le liquide, et il n'y aura pas de couche électrique double.

Le calcul de l'excès de potentiel E du métal sur le liquide peut se faire par une marche analogue à celle employée dans le cas de deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel (Chap. II, n° 9); le calcul est très simplifié parce que le transport de l'électricité se fait alors par les cations seulement, d'une part, et, de l'autre, parce que dans l'état d'équilibre la vitesse u des cations est nulle; en désignant par N le nombre des cations par unité de volume qui se trouvent dans une tranche d'épaisseur infiniment mince parallèle à

([1]) M. Nernst n'a pas fait remarquer que sa théorie conduisait à considérer une couche électrique double. C'est M. Rothé qui, dans un exposé de cette théorie, en a fait l'observation, rattachant la théorie de M. Nernst à celle d'Helmholtz. Nous savons, par ce qui a été vu dans cet Ouvrage, que la couche double est inséparable d'une différence de potentiel au contact. C'est M. Pellat qui, en 1883, l'a démontré pour la première fois.

la surface du métal, on se sert de la relation qui donne la pression osmotique $\varpi = G \frac{N}{K} T$, et en remplaçant K*e* par *a*, toutes les lettres ayant la même signification qu'au n° 9 du Chapitre II, on trouve :

$$(1) \qquad E = -\frac{1}{n}\frac{G}{a} T \operatorname{Log} \frac{\Pi}{\varpi} \text{ unités électromagnétiques C. G. S.}$$

ou, en représentant par log les logarithmes vulgaires, et en exprimant en volts la différence de potentiel,

$$(2) \qquad e = -0,0001979 \frac{1}{n} T \log \frac{\Pi}{\varpi} \text{ volts.}$$

Ces relations donnent bien, conformément à ce que nous avons vu ci-dessus, des valeurs négatives, nulles ou positives, suivant qu'on a $\Pi > \varpi$, $\Pi = \varpi$ ou $\Pi < \varpi$.

3. **Examen critique de la théorie précédente.** — M. Nernst a essayé de justifier l'hypothèse fondamentale de sa théorie, c'est-à-dire l'émission de cations par un métal en présence d'un liquide pauvre en ces cations, en se fondant sur le fait d'expérience suivant : si l'on abandonne de l'eau très pure et privée d'air au contact d'un métal même très difficilement attaquable, comme l'or ou le platine, on constate qu'au bout d'un certain temps ces métaux sont altérés superficiellement (Deville, M. Ditte, etc.); d'autre part, de l'eau parfaitement pure et privée d'air mise dans une bouteille en platine présente une conductibilité qui augmente avec le temps (Kohlrausch, M. Rothé). M. Nernst et ses disciples y voient une preuve évidente de l'émission par le métal de cations au sein de l'eau.

Faisons remarquer que ces faits d'expérience ne peuvent en rien confirmer la théorie de M. Nernst. Si le métal émet des cations au sein de l'eau pure, ceux-ci étant électrisés resteront forcément dans la partie de la couche double qui se trouve sur le liquide au contact du métal; ils ne peuvent pas, en effet, se répandre dans l'intérieur de la masse d'eau, car celle-ci serait électrisée à son intérieur, ce qui de fait n'est pas, et ce qui serait contraire aux lois de l'électricité, l'eau étant toujours un peu conductrice. Ils ne pourraient le faire qu'en perdant leur charge électrique et en passant à l'état de matière ordinaire; mais on sait que les ions ne peuvent perdre leur charge

qu'au contact d'un métal, sans cela les lois de Faraday seraient inexplicables. Ainsi ces cations émis par le métal ne pourraient se maintenir qu'à la surface de l'eau : l'intérieur de l'eau ne pourrait pas en être souillé; l'accroissement de conductibilité constaté ne peut être dû à ces cations. Il est vraisemblablement dû à la formation de quelques sels du métal (hydrate ?), ce qui explique du même coup l'altération de celui-ci.

Nous n'objecterons pas à la théorie de M. Nernst l'impossibilité physique à laquelle nous conduit la relation (1) du paragraphe précédent, quand le liquide qui baigne le métal ne contient pas de cations de celui-ci; la pression osmotique de ces cations dans le liquide ϖ étant nulle, la différence de potentiel E serait infinie d'après la relation. Cette objection est sans valeur pour deux raisons; la première, c'est que toujours un métal au contact d'un liquide donne naissance à un peu d'un sel de ce métal qui se dissout dans le liquide, et, par conséquent, ϖ n'est jamais rigoureusement nul; la deuxième est que les lois de Van't Hoff sur la pression osmotique, identiques à celles des gaz parfaits, doivent cesser d'être applicables quand la pression osmotique devient excessivement faible, de même que la loi de Mariotte cesse d'être applicable pour les pressions excessivement faibles.

Mais, dans cet ordre d'idée, ce qu'on doit objecter à la théorie, c'est que, d'après elle, un métal plongé dans un électrolyte qui, au début au moins, ne contient pas en quantité appréciable des cations de ce métal, prendrait tout d'abord par l'émission des cations un potentiel extrêmement inférieur à celui du liquide. Qu'en résulterait-il ? Plongeons une lame de zinc dans une dissolution suffisamment concentrée d'un sel de zinc très pur, et plongeons dans le liquide comme seconde électrode une lame de cuivre, d'or ou de platine. Avant qu'un sel du métal de cette lame se trouve en quantité appréciable dans le liquide, cette lame va prendre un potentiel considérablement inférieur à celui du liquide. On devrait donc s'attendre à ce qu'à cette lame de cuivre, d'or ou de platine corresponde le pôle *négatif* de la pile, que la force électromotrice de celle-ci diminue à mesure que la liqueur s'enrichit en sel de ce métal, s'annule et ensuite se renverse comme sens, de façon que ce soit à la lame de zinc que corresponde finalement le pôle négatif. Or, l'expérience est, comme on le sait, en contradiction complète avec cette déduction de la théorie : le sens de

la force électromotrice est d'emblée celui où la lame de zinc correspond au pôle négatif, et la force électromotrice de la pile, sans être absolument constante, est peu variable avec le temps.

Voici, du reste, une conséquence encore plus directe de la théorie qui est absolument contredite par les faits. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, un métal en contact avec une dissolution ne renfermant pas de cations de ce métal, ou n'en renfermant que des quantités extrêmement faibles, doit prendre, par suite de l'émission des cations, un potentiel inférieur à celui du liquide (cas de $\Pi > \varpi$).

Or, le mercure au contact d'un électrolyte qui ne renferme pas de sel de mercure est au contraire à un potentiel supérieur à celui du liquide (de plus d'un demi-volt dans le cas de l'eau acidulée par l'acide sulfurique) (¹). Du reste, le sens dans lequel est appelée l'électricité positive quand on augmente la surface de contact du mercure et de l'électrolyte suffit à donner le sens de la couche double : la partie positive de la couche double est du côté du mercure; c'est l'expérience classique de M. Lippmann (Chap. V, n° 5) maintes fois répétée, qui l'indique; par conséquent, normalement le mercure est à un potentiel plus élevé que celui de l'électrolyte.

On pourrait, à la rigueur, répondre à cela que M. Rothé a constaté qu'une dissolution d'un acide ou, probablement, d'un sel quelconque, mise au contact du mercure, renferme, au bout de peu de temps, un sel de ce métal; ne serait-il pas possible alors qu'on ait $\Pi < \varpi$, ce qui mettrait la partie positive de la couche double, d'après la théorie de M. Nernst, du côté mercure, comme le montre l'expérience? Mais il résulterait de cette hypothèse qu'en augmentant la concentration en sel de mercure, comme ϖ augmenterait, la densité de la couche

(¹) Nous avons vu (Chap. VI, n° 9) que, quand un métal liquide s'écoule au sein d'un liquide électrolytique, son potentiel se rapproche de celui de l'électrolyte sans l'atteindre toutefois. La différence de potentiel entre le métal liquide immobile Q (*fig.* 48, p. 177), au fond d'un vase contenant le même électrolyte D que le vase à écoulement, et le métal liquide de même nature qui s'écoule P est donc inférieure à la différence de potentiel entre le métal Q et l'électrolyte D en valeur absolue. Or, dans le cas du mercure et de l'eau acidulée par l'acide sulfurique cette différence de potentiel entre Q et P atteint $0^{volt},59$, et dans le cas du mercure et d'une solution neutre de sulfate de soude elle atteint $0^{volt},36$; dans les deux cas le mercure Q est à un potentiel supérieur à celui du mercure P. Ceci nous montre bien que le potentiel du métal Q est supérieur au potentiel du liquide électrolytique D de plus de $0^{volt},59$ dans le premier cas, ou de plus de $0^{volt},36$ dans le second.

double irait en augmentant aussi; or, c'est exactement l'inverse qu'on observe par les méthodes d'écoulement : à mesure que la concentration en sel de mercure augmente, et très rapidement, la densité de la couche double diminue et devient bientôt sensiblement nulle.

Cette conséquence directe de la théorie de M. Nernst est donc exactement l'inverse de ce que l'on observe.

Ces deux exemples frappants de l'inexactitude de la théorie montrent que dans celle-ci il y a quelque cause d'action oubliée. Or, on peut remarquer avec M. Couette qu'elle ne tient aucun compte de la différence d'action des deux matières en présence sur l'électricité, comme on le disait autrefois (¹).

Il nous paraît plus exact de dire que les deux matières en présence ont une action différente sur le support de l'électricité qui voyage, c'est-à-dire sur la matière de l'ion. Il est extrêmement invraisemblable d'admettre, par exemple, qu'un cation cuivre, à la séparation du cuivre et de l'eau acidulée, est soumis à la même force attractive de la part de ces deux substances si différentes. Les expériences de capillarité ne s'expliquent que par des attractions différentes de deux milieux dissemblables sur une même molécule. Pourquoi en serait-il autrement pour la partie matérielle d'un ion électrolytique? C'est pourtant ce qu'admet la théorie de M. Nernst, et l'on comprend que l'oubli d'un terme aussi important dans la considération des forces qui agissent sur le cation puisse conduire à des conséquences absolument contraires à ce que donne l'expérience.

Examinons maintenant les expériences données comme vérifiant l'exactitude de la théorie de M. Nernst. Puisqu'on ne peut pas connaître la pression osmotique Π admise pour les cations à l'intérieur du métal, on s'est arrangé, dans ces expériences, de façon que ce terme Π soit éliminé. Mais alors ce n'est plus vérifier la théorie elle-même, et la preuve c'est que les relations qu'on obtient ainsi peuvent être, en général, obtenues par des considérations rigoureuses dans lesquelles la théorie de M. Nernst n'est plus pour rien. Nous en avons donné un exemple dans le corps de l'Ouvrage en exposant comment M. Couette, par l'application des principes de la Thermodynamique,

(¹) L'idée que la différence de potentiel de deux conducteurs de nature différente au contact est due à une différence d'action de ces matières sur l'électricité remonte certainement à Volta. Elle a été admise par Helmholtz et par Clausius.

a pu établir la relation qui donne la variation de la force électromotrice d'une pile avec la concentration de l'électrolyte, relation établie pour la première fois par M. Nernst au moyen de sa théorie.

Cela montre aussi que, quoique cette théorie nous paraisse inacceptable sans modification, elle a rendu des services en conduisant à un certain nombre de relations qui se sont trouvées vérifiées par l'expérience, et qu'on a pu obtenir depuis par des voies plus rigoureuses. Nous sommes donc bien loin de contester les mérites des travaux de M. Nernst.

FIN DU TOME III ET DERNIER.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE III.

POLARISATION DES ÉLECTRODES. — ACCUMULATEURS. PILES HYDROÉLECTRIQUES.

CHAPITRE IV.

APPLICATION AUX PILES ET A L'ÉLECTROLYSE DES LOIS DE LA THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE V.

ÉLECTROCAPILLARITÉ.

CHAPITRE VI.

MESURE DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL AU CONTACT. HISTORIQUE DE LA PILE.

CHAPITRE VII.

IONISATION DES GAZ. — CORPUSCULES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME III.

40177 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

